

Synthesen mit Aziridiniumtetrafluoroborat

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von
Karlheinz Milzner
aus Osnabrück

Marburg 1967

Synthesen mit Aufschlunftsapparaten

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554404_0046

Synthesen mit Aziridiniumtetrafluoroborat

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Philipps-Universität Marburg/Lahn



vorgelegt von

Karlheinz Milzner

aus Osnabrück

Marburg 1967

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität Marburg/Lahn
als Dissertation angenommen:

Tag der mündlichen Prüfung: 28. 6. 1967

Berichterstatter: Professor Dr. E. Pfeil

Mitberichterstatter: Professor Dr. K. Dimroth



Meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. E. Pfeil,

danke ich herzlich für seine freundliche Unterstützung
bei dieser Arbeit, die vielseitigen Anregungen und seine
persönliche Förderung.

Inhaltsübersicht

1. Einleitung
2. Allgemeiner Teil
 - 2.1. Die β -Amonialkylierung mit Aziridiniumtetrafluoroborat
 - 2.1.1. Darstellung von Äthylendiaminen aus Aziridiniumtetrafluoroborat und Aminen
 - 2.1.2. Verwendung der Äthylendiamine
 - 2.1.3. Umsetzung von tertiären Aminen mit Aziridiniumtetrafluoroborat
 - 2.2. Cyclisierungsreaktionen
 - 2.2.1. Umsetzung von Aziridiniumtetrafluoroborat mit Äthylenen
 - 2.2.2. Umsetzung von Aziridiniumtetrafluoroborat mit Nitrilen
 - 2.2.2.1. Eigenschaften der Imidazoline
 - 2.2.2.2. Untersuchungen über die Struktur der Imidazoliniumsalze
 - 2.2.2.3. Untersuchungen über die Struktur der freien 2-Imidazoline
 - 2.2.3. Umsetzung von Aziridiniumtetrafluoroborat mit Isocyanaten
 - 2.2.4. Umsetzung von Aziridiniumtetrafluoroborat mit Thiocyanaten
 - 2.3. Zusammenfassung
3. Experimenteller Teil
 - 3.1. Ausgangssubstanzen
 - 3.2. Umsetzungen
 - 3.2.1. Umsetzungen mit primären und sekundären Aminen
 - 3.2.2. Umsetzungen mit Dimethylanilin
 - 3.2.3. Umsetzungen mit Nitrilen
 - 3.2.4. Umsetzungen mit Isocyanaten
 - 3.2.5. Umsetzungen mit Senfölen
 - 3.3. Analytisches
 - 3.3.1. Allgemeines
 - 3.3.2. Chromatographische Reaktionsüberwachung
 - 3.4. Darstellung der Vergleichssubstanzen
4. Literaturverzeichnis

I. Einleitung

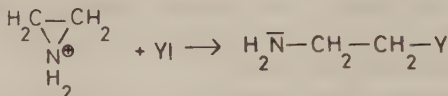
Aziridin wurde im Jahre 1888 erstmalig von S. Gabriel hergestellt. Seitdem ist es Gegenstand intensiver Untersuchungen gewesen. Eine umfassende Zusammenstellung über die Reaktionen des freien Aziridins findet sich in einer Privatmitteilung der DOW Chemical Industries.¹⁾

Aziridiniumsalze zeigen gegenüber freiem Aziridin eine um ein vielfaches gesteigerte Reaktivität. Die erste präparativ brauchbare Methode zur Darstellung von Aziridiniumsalzen (Perchloraten und Fluoroboraten) bestand in der Reaktion von Diazomethan mit ternären Iminiumverbindungen.²⁾ Eine elegante Methode zur Herstellung von Aziridiniumfluoroboraten aus freiem Aziridin auf direktem Weg, die auch den Grundkörper der Aziridiniumsalze erstmalig zugänglich machte, wurde von U. Harder³⁾ entwickelt.

Aziridiniumsalze sind starke, in ihrer Reaktivität den Oxoniumsalzen vergleichbare Alkylierungsmittel. Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, die Alkylierungsreaktionen des Aziridiniumfluoroborates, im folgenden als AFB bezeichnet, zu untersuchen.

2. Allgemeiner Teil.

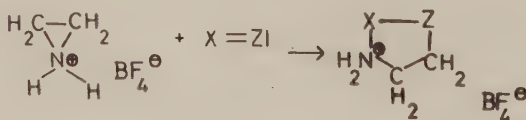
Aziridiniumsalze reagieren mit Basen nach folgendem Schema:



Bleibt die Reaktion auf dieser Stufe stehen, so gelangt man zu β -Aminoäthylverbindungen.

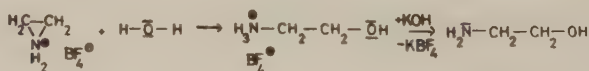
Auf Grund des freien Elektronenpaares der bei der Reaktion entstehenden Aminogruppe sind Folgereaktionen möglich, von denen insbesondere die Polymerisationsreaktion erwähnt werden soll.³⁾ Sie stellt eine unerwünschte Nebenreaktion bei allen Umsetzungen mit Aziridiniumsalzen dar.

Unter den Folgereaktionen sei insbesondere der Ring-schluß zu fünfgliedrigen, stickstoffhaltigen Heterocyclen genannt. Diese Reaktion ist immer dann möglich, wenn Y/ eine nucleophile Verbindung mit polarisierbarer Doppelbindung ist.



1. Die β -Aminoalkylierung mit Aziridiniumfluoroboraten.

Aziridiniumfluoroborat reagiert in der Wärme mit Wasser unter Bildung von Äthanolamin⁴⁾.



In Gegenwart von wässrigem Alkali erfolgt diese Reaktion schon bei Zimmertemperatur.

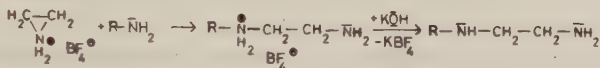
Mit Alkoholen reagiert AFB bei erhöhten Temperaturen zu β -Aminoäthern³⁾, mit Bromid zu β -Bromäthylamin⁴⁸⁾. Bei der Umsetzung von AFB mit Aminen wurden Äthylendiamine

erwartet. Die Untersuchung dieser Umsetzung bildet einen Teil der vorliegenden Arbeit.

2.1.1. Darstellung von Äthylendiaminen aus AFB und Aminen.

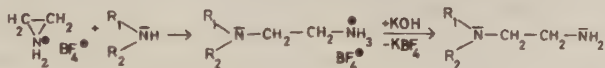
Freies Aziridin reagiert mit Aminen in Gegenwart von Säuren, AlCl_3 oder dergleichen unter Bildung von Äthylendiaminen.⁵⁻⁹⁾ Die Ausbeuten sind jedoch gering.

Die Umsetzung von AFB mit Aminen führt in glatter Reaktion und mit guten Ausbeuten zu Äthylendiaminen. Zur praktischen Durchführung des Verfahrens vermischt man flüssige Amine bei Zimmertemperatur mit äquimolaren Mengen des AFB und erwärmt auf 100°C . Feste Amine werden im geschmolzenen Zustand bei 100°C umgesetzt. Das Reaktionsprodukt fällt in Form seines HBF_4 -Salzes an. Die freien Äthylendiamine gewinnt man daraus durch Umsetzung mit KOH in wässriger Lösung. Aus AFB und primären Aminen bilden sich monosubstituierte Äthylendiamine (Tab.1.).



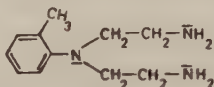
Mit Anilin wurde in 65% Ausbeute N-Phenyläthylendiamin, mit o-Toluidin in 57% Ausbeute N-(o-Tolyl-)äthylendiamin erhalten.

Sekundäre Amine reagieren mit AFB unter Bildung von N,N-disubstituierten Äthylendiaminen (Tab.1).



Aus N-Methylanilin bildet sich so N-Phenyl-N-methyl-äthylendiamin in 89% Ausbeute, aus Diphenylamin bildet sich N,N-Diphenyläthylendiamin in 73% Ausbeute. Diäthylamin reagiert unter Bildung von N,N-Diäthyläthylendiamin. Dicyclohexylamin konnte nicht umgesetzt werden, vermutlich liegt die Ursache für dieses Verhalten in einer sterischen Hinderung.

Bei der Reaktion von primären Aminen ist ferner ein Direaktionsprodukt zu erwarten. Aus o-Toluidin sollte auf diese Weise als Nebenprodukt N,N-bis-(β-Aminoäthyl)-o-Toluidin entstehen.



Die dünnschichtchromatographische Untersuchung des Reaktionsgemisches zeigte, dass neben dem N-(o-Tolyl)-äthylen-diamin ein Nebenprodukt, vermutlich das N,N-bis-(β-Amino-äthyl)-o-Toluidin in etwa 1% Ausbeute entsteht.

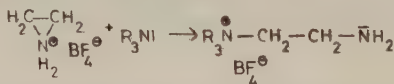
2.1.2. Verwendung der Äthylendiamine

Einseitig substituierte Äthylendiamine haben in den letzten Jahren zunehmendes Interesse sowohl in der Pharmakologie als auch in der Technik gefunden.

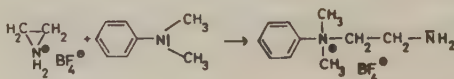
So stellte man z.B. beim N-Phenyl-äthylendiamin neben einer sympathomimetischen Wirkung¹⁰⁻¹²⁾ auch die eines Histaminantagonisten^{13,14)} fest. Technische Bedeutung hat das N-Phenyl-äthylendiamin bei der Stabilisierung von Gummi¹⁶⁾.

2.1.3. Umsetzung von tertiären Aminen mit AFB

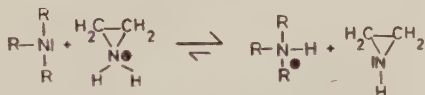
Tertiäre Amine können mit AFB unter Bildung von quarternären Ammoniumsalzen reagieren



Aus Dimethylanilin sollte möglicherweise so N,N-Dimethyl-N-phenyl-β-aminoäthyl-ammoniumfluoroborat entstehen:



Es könnte aber auch eine direkte Reaktion unter Elimination einer CH_3 -Gruppe stattfinden. Bei der Einwirkung von N_2O_3 auf tertiäre Amine spalten diese Alkyl-Gruppen als Aldehyd ab und geben die entsprechenden Nitrosoverbindungen der sek. Amine¹⁵⁾. Diese Reaktion soll über das quarternäre Ammoniumsalz verlaufen, sodass für den Fall, daß die Reaktion mit AFB analog verläuft, ein instabiles quarternäres Ammoniumsalz als Zwischenstufe anzusehen wäre. Befriedigende Ergebnisse wurden beim Umsatz von AFB mit tertiären Aminen nur dann erzielt, wenn man die Reaktion in Gegenwart beträchtlicher Mengen Dimethylaniliniumfluoroborat durchführte. Dies ist offenbar darauf zurückzuführen, daß die Basizität in nicht wässrigem Medium gemäß der Reihe primäres Amin < sekundäres Amin < tertiäres Amin ansteigt¹⁷⁾. Das Protonierungsgleichgewicht im Gemisch der Ausgangskomponenten



dürfte daher stark nach rechts verschoben sein, so daß freies, weniger reaktionsfähiges Aziridin in erheblichen Mengen gebildet wird. Durch den Zusatz von Dimethylaniliniumfluoroborat wird das Gleichgewicht jedoch stark nach links zugunsten des reaktionsfreudigen AFB verschoben. Ferner könnte eine Erhöhung der Polarität des Reaktionsmediums durch den Zusatz des Dimethylaniliniumsalzes eine Rolle spielen.

Das Reaktionsgemisch wurde mit $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{CH}_3\text{OH}$ behandelt und anschließend nach Entfernen des Methanols und Zugabe von Wasser mit Benzol heiß extrahiert. Der Rückstand wurde zur Trockene eingedampft, das quarternäre Ammoniummethylat mit Chloroform extrahiert. Nach Entfernung des Chloroforms hinterblieb ein kristalliner, farbloser Rückstand. Das IR-Spektrum zeigt deutlich Phenylmonosubstitutionsbanden und eine N-H-Bande. Auch das NMR-Spektrum spricht nicht gegen die Annahme, daß es sich dabei um N,N-Dimethyl-N-phenyl-β-äthylammoniummethylat handelt

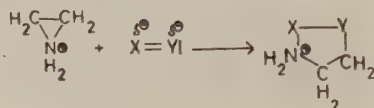
Aus der Benzolphase wurden beträchtliche Mengen
N-Phenyl-N-methyl-äthylendiamin isoliert. (Tab.1).

2.6.1. Tabelle I Physikalische Daten der dargestellten Äthylendiamine

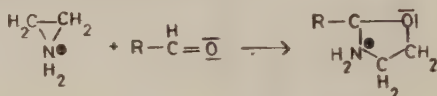
Amine	Äthylendiamine	Kp (°C/mmHg)	Fp (°C) Pikrat	Ausbeute (%)
Anilin	N-Phenyläthylendiamin	141,5-145,5/13	180-181	65,6
Toluidin	N-(o-Tolyl-)äthylendiamin	174-177/13	164-165	57,0
N-Diphenylamin	N,N-Diphenyläthylendiamin	143-148/0,5	174-176	73,2
Methylanilin	N-Methyl-N-phenyl-äthylen diamin	134-137/13	178-179	89,3
N-Methylanilin	N-Methyl-N-phenyl-äthylen diamin	254-255/760	173	63,2

2.2. Cyclisierungsreaktionen

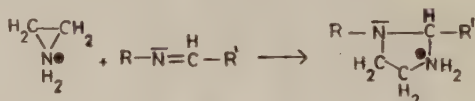
Aziridiniumsalze reagieren mit polarisierbare Doppelbindungen enthaltenden nucleophilen Verbindungen unter Bildung von stickstoffhaltigen, fünfgliedrigen Heterocyclen.



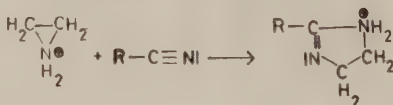
Aus Aldehyden und Ketonen bilden sich gemäß diesem Reaktionsschema Oxazolidine¹⁸⁾.



Mit Aldiminen und Ketiminen erhält man auf dem gleichen Wege Imidazolidine³⁾.



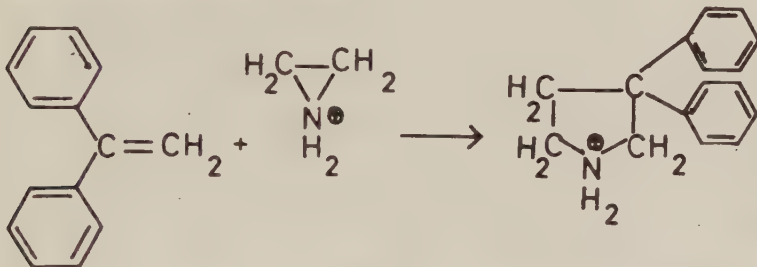
Nitrile reagieren mit AFB unter Bildung von 2-substituierten-2-Imidazolin^{3,49)}.



Der zweite Teil der Arbeit betrifft die Untersuchung der allgemeinen Anwendbarkeit der Imidazolinsynthese und die Ausdehnung der Ringschlußreaktion auf weitere Verbindungsklassen mit polarisierbaren Doppelbindungen.

2.2.1. Umsetzungen von AFB mit Äthylenen.

Der Umsatz einer durch Substituenten ausreichend polarisierten Äthylenverbindung mit AFB sollte zu 3,3-disubstituierten Pyrrolidinen führen. Aus AFB und *as*-Diphenyläthylen könnte zum Beispiel die Entstehung von 3,3-Diphenylpyrrolidin erwartet werden:



Alle Versuche zur Herstellung dieser Substanz schlugen trotz Veränderungen der Reaktionsbedingungen (Variation der Temperatur- und Mischungsverhältnisse) fehl. Ein Umsatz war in keinem Fall feststellbar. Im Gegensatz dazu zeigte Phenylacetylen eine Reaktion. Entstanden war jedoch eine so instabile Substanz, daß nur verharzte Produkte isoliert werden konnten, deren Konstitution bisher nicht aufgeklärt wurde.

Die Reaktion von AFB mit polaren Doppelbindungen scheint infolgedessen nur dann zu definierten Produkten zu führen, wenn mindestens eines der Atome an der Doppelbindung ein Heteroatom ist.

2.2.2. Umsetzung von AFB mit Nitrilen.

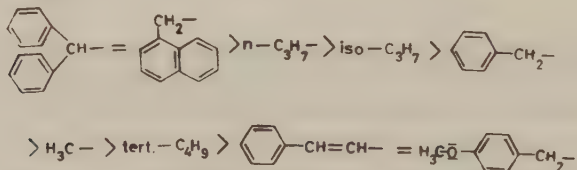
2-substituierte-2-Imidazoline haben seit ihrer Entdeckung durch A.W.Hoffmann im Jahre 1888 (Lysidin) ein ständig steigendes Interesse gefunden. In der Technik benutzt man sie hauptsächlich als oberflächenaktive Agentien²⁰⁻²⁶). Weit größer ist die Bedeutung der 2-substituierten-2-Imidazoline für die Pharmakologie. Durch relativ geringfügige

schiedene pharmakologische Wirkungen erhalten. So findet man in dieser Substanzklasse Sympatholytika ("Regitin", "Priscol") 27-38) Sympathomimetika ("Privin") 33,34,39-41) und ausgesprochene Antihistaminika ("Antistin") 33)

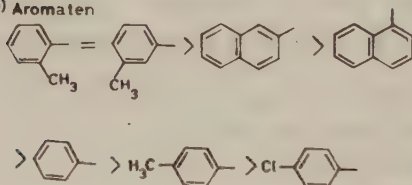
Zur praktischen Durchführung dieser Reaktionen wird das Nitril bei erhöhter Temperatur mit dem AFB umgesetzt und anschließend aus dem entstandenen Imidazoliniumfluoroborat die Base mit NaOCH_3 freigesetzt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tab.2 zusammengestellt.

Nimmt man an, daß die Reaktionsfähigkeit etwa den Ausbeuten bei der Synthese entspricht, so kommt man zu folgenden Reaktivitätsreihen:

a) Aliphaten



b) Aromaten



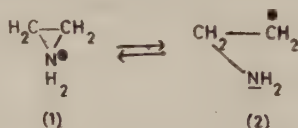
Aus diesen Werten lassen sich jedoch keine absoluten Schlüsse ziehen, da die Reaktionszeiten sehr unterschiedlich waren.

Über den Mechanismus der Reaktion liegen bisher keine Untersuchungen vor. Insgesamt werden 2 neue Bindungen geknüpft und eine Bindung gelöst. Dafür gibt es theoretisch folgende Möglichkeiten:

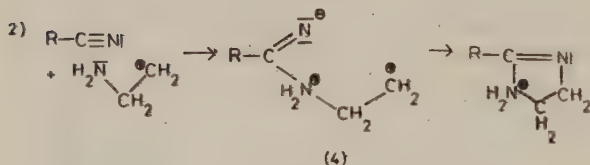
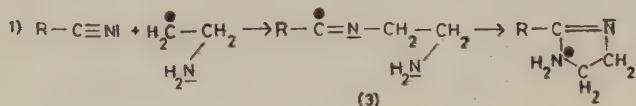
2.6.2. Tabelle 2 Physikalische Daten der dargestellten 2-Imidazoline

Nitril	2-Imidazolin	Fp (°C) 2-Imidazolin	Fp (°C) Pikrat	Ausbeute (%)
eto-	2-Methyl-	107	212	72,6
tyro-	2-n-Propyl-	35,5	128,5-129,5	98
o-Butyro-	2-iso-Propyl-	29-30	122,5-123,5	92
valo-	2-tert-Butyl-	127,5-129,0	164,5-165,5	68,3
nzo-	2-Phenyl-	102-103	242-243	52,3
nzyleyanid	2-Benzyl-	68	147	78,2
Tolu-	2-o-Tolyl-	83-84	186-187	100
Tolu-	2-m-Tolyl-	97,5-99	217,5-219	100
Tolu-	2-p-Tolyl-	183-184	202,5-203,5	49,4
phenylaceto-	2-Benzyläthyl-	145-148	188-189	100
Naphtho-	2-α-Naphthyl-	131,5-133	248,5-249	60,3
Naphtho-	2-β-Naphthyl-	116-117,5	205-207	81,8
mtsäure-	2-Styryl-	155-157	222-224	58,6
-Chlorbenzo-	2-p-Chlorphenyl-	186-189	204-205,5	33,8
Methoxybenzyl-	2-n-Methoxybenzyl	120-121	117-119	58,6
benzoylcyanid	2-Benzoyl-	-	175,5-177	23,6
utaro-	1,3-Bis-(2-imidazolinyll-)propan	-	206-208	24,6

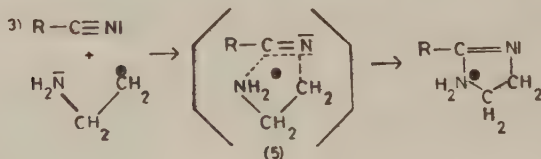
A) Die C-N-Bindung im Aziridiniumkation wird in einem unabhängigen Reaktionsschritt gelöst.



Das entstehende Carboniumion kann nun den Ringschluß in zwei getrennten Reaktionsschritten vollziehen. Hierbei muß man wieder zwei Möglichkeiten unterscheiden, je nachdem, ob das Nitril zuerst am Stickstoff oder am Kohlenstoff angegriffen wird.



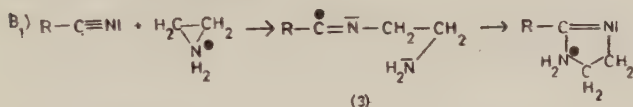
Beide Fälle lassen sich als mechanistische Grenztypen für eine Synchronverknüpfung beider Bindungen ansehen.



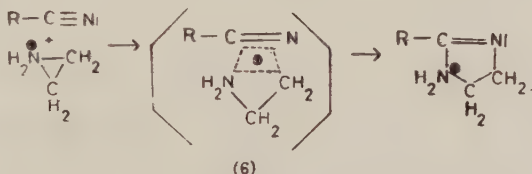
Die Struktur (5) in der Klammer bezeichnet jetzt keine echte Zwischenbindung, sondern einen Übergangszustand.

Die Möglichkeit A_1, A_2, A_3 existieren in dieser Form grundsätzlich bei jeder 1-3-dipolaren Addition.

B) Streng unterschieden muß hiervon ein Mechanismus werden, bei dem das Carboniumion (2) nicht als echte Zwischenstufe auftritt. Der erste Reaktionsschritt umfaßt hierbei Ringöffnung und gleichzeitige C-N-Verknüpfung vom Typ einer S_N2 -Reaktion. Das Gegenstück dazu ist der Mechanismus A_1 , welcher einer S_N1 -Reaktion gleicht.



C) Als letzte Möglichkeit muß noch in Erwägung gezogen werden, daß alle drei Bindungsänderungen gleichzeitig ablaufen.

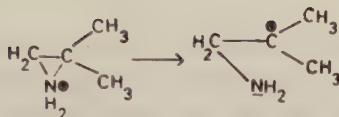


In den Fällen A_1 und A_2 entstehen zwei echte Zwischenstufen. In den Fällen A_3 und B tritt von diesen beiden jeweils nur noch eine auf. Im Mechanismus C schließlich sollte überhaupt keine Zwischenstufe mehr zu beobachten sein.

In den Mechanismen A_1 bis A_3 wird ein intermediäres freies Carboniumion formuliert. Die Bildung eines solchen freien Carboniumions nach Art einer S_N1 -Reaktion ist bei der Umsetzung von 1,1-Dimethylaziridiniumfluoroborat zu erwarten, da bekanntlich die Bildung freier Trialkylcarboniumionen unter dem Einfluß der drei Alkylsubstituenten begünstigt ist.

3.2.6.3. Tabelle 3 Wellenzahlen der N-H- und C-N-Banden der IR-Spektren der 2-Imidazoline
in verschiedenen Lösungsmitteln

2-Imidazolin	KBr		CH ₂ Cl ₂		Pikrat in CH ₂ Cl ₂		Nujol		Pikrat in Nujol	
	N-H	C-N	N-H	C-N	N-H	C-N	N-H	C-N	N-H	C-N
2-Methyl-	3175	1621	3257	1653	---	---	3205	1634	3205	1629
2-n-Propyl-	3185	1613	3279	1647	---	---	3215	1629	3195	1621
2-iso-Propyl-	3125	1608	3247	1629	3115	1661	3205	1618	3077	1647
2-tert.-Butyl-	3155	1592	3049	1616	3091	1629	3215	1610	3236	1650
2-Phenyl-	3200	1608	3236	1726	---	---	3252	1618	3257	1634
2-Benzyl-	3140	1595	3226	1634	---	---	3165	1613	3145	1653
2-o-Tolyl-	3165	1608	3195	1616	---	---	3195	1616	3247	1637
2-m-Tolyl-	3135	1605	3106	1629	3077	1610	3268	1610	3226	1634
2-p-Tolyl-	3165	1616	3096	1626	3086	1718	3145	1618	3247	1634
2-Benzhydryl-	3135	1595	3077	1629	---	---	3155	1656	3145	1618
2-α-Naphthyl-	3077	1603	3086	1634	3067	1603	3175	1613	3247	1631
2-β-Naphthyl-	3185	1605	3096	1642	---	---	3279	1621	3195	1634
2-α-Naphthylmethyl-	3195	1623	3077	1629	---	---	3205	1621	3195	1629
2-Styryl-	3185	1653	3086	1656	3067	1610	3185	1658	3257	1661
2-p-Chlorphenyl-	3155	1600	3135	1639	---	---	3185	1608	3145	1637
2-p-Methoxybenzyl-	3125	1608	3067	1631	3125	1616	3165	1613	3257	1645



Der Reaktionsmechanismus A_1 ist gegenüber dem Reaktionsmechanismus A_2 energetisch begünstigt, da bei letzterem ein Zwischenprodukt mit zusätzlichen räumlich getrennten Ladungen gebildet werden müßte, bei dem Mechanismus A_1 hingegen ein Zwischenprodukt mit einer mesomeriestabilisierten positiven Ladung zu erwarten ist. Der Mechanismus B wird bei der Reaktion von unsubstituiertem AFB bevorzugt sein.

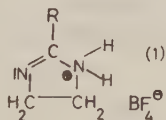
H. Meerwein¹⁹⁾ gelang es, Nitrile mit Hilfe von Triäthylloxoniumfluoroborat in stabile Nitriliumsalze zu überführen. Die intermediäre Existenz eines β -aminoäthylierten Nitriliumsalzes²⁰⁾ ist daher wahrscheinlich, wenngleich eine solche Verbindung auf Grund der freien Aminogruppe unbeständig sein wird als einfache Nitriliumsalze.

2.2.2.1. Eigenschaften der Imidazoline

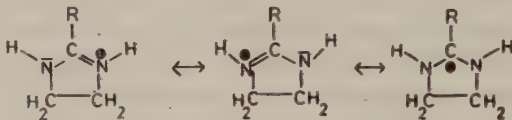
Die N-H-Banden und die C-N-Banden der IR-Spektren der Imidazoline sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Lage der Banden wird durch die Substituenten und die Lösungsmittel nur sehr geringfügig beeinflusst.

2.2.2.2. Untersuchungen über die Struktur der Imidazoliniumsalze

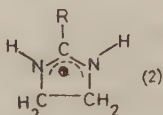
Bei der Bildung der Imidazoliniumsalze aus AFB und Nitril muß als Primärprodukt ein Imidazoliniumsalz folgender Struktur erwartet werden:



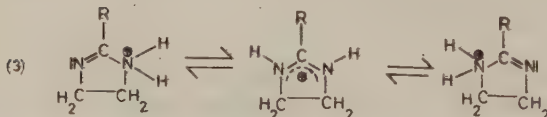
Eine Mesomeriestabilisierung liegt bei diesem Kation nicht vor. Es ist daher eine Protonenverschiebung unter Ausbildung eines mesomeriestabilisierten Kations folgender Struktur energetisch begünstigt:



Diese drei Grenzstrukturen kann man in einer Struktur zusammenfassen:



Ferner ist es noch denkbar, daß unter Normalbedingungen folgendes rasche Tautomeriegleichgewicht besteht:



Aufschluß über die Struktur des Imidazoliniumkations gibt das NMR-Spektrum. Eine Verbindung der Struktur (1) ist unsymmetrisch. Die beiden Ringmethylengruppen sind daher nicht gleichwertig und müßten im NMR-Spektrum zwei Triplet-Signale ergeben. Eine Verbindung der Struktur (2) ist symmetrisch. Beide Ringmethylengruppen sind äquivalent und sollten im NMR-Spektrum ein einziges Singulett-Signal zeigen. Die Untersuchung wurde an 2-Phenyl-2-imidazolin-pikrat und an 2-(α -Naphthyl)-2-imidazolin-pikrat in Hexadeuterodimethylsulfoxid durchgeführt. Die

erhaltenen NMR-Spektren sind in Abb.1 und Abb.2 dargestellt. Das NMR-Spektrum des 2-Phenyl-2-imidazolinium-pikrats zeigt ein Singulett bei 8,39 ppm, die Pikrinsäurewasserstoffatome (relative Intensität 2), bei 7,72 ppm ein komplexes Signal der aromatischen o-Phenylwasserstoffatome, bei 7,48 ppm ein komplexes Signal der m- und p-ständigen Phenylwasserstoffatome (relative Gesamtintensität der aromatischen H-Atome 4,8) und bei 3,79 ppm ein scharfes Singulett der Methylenwasserstoffatome (relative Intensität 4,6).

Das NMR-Spektrum des 2- α -Naphthyl-2-imidazolinium-pikrats zeigt ein Singulett bei 8,60 ppm des Pikrinsäurewasserstoffs (relative Intensität 2), bei 8,12 ppm ein Multiplett des β -ständigen Naphthylwasserstoffs, bei 7,70 ppm ein Multiplett der übrigen Wasserstoffatome des Naphthylkerns (relative Gesamtintensität 7,5) und bei 4,12 ppm ein scharfes Singulett der Methylenwasserstoffatome (relative Intensität 4).

In beiden Fällen geben die Methylenprotonen ein einziges scharfes Singulett-Signal, wodurch bewiesen ist, daß beide Methylengruppen sich in einer identischen chemischen Umgebung befinden. Die Struktur (1) kann daher nicht vorliegen. Den Imidazoliniumsalzen muß die Struktur (2) zugeschrieben werden, wenngleich das rasche Tautomeriegleichgewicht (3) nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann, da ein Gemisch dreier Komponenten, die sich mit hinreichender Geschwindigkeit tautomer ineinander umwandeln, nicht ein NMR-Spektrum zeigt, welches aus einer Überlagerung der Einzelkomponenten besteht. Vielmehr sollte bei einem Kationengemisch (3) mit rascher Tautomerie ein NMR-Spektrum erwartet werden, welches dem NMR-Spektrum des Kations (2) ähnelt. Eine Entscheidung zwischen der Struktur (2) und dem Tautomeriegleichgewicht (3) kann nur durch eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums herbeigeführt werden.

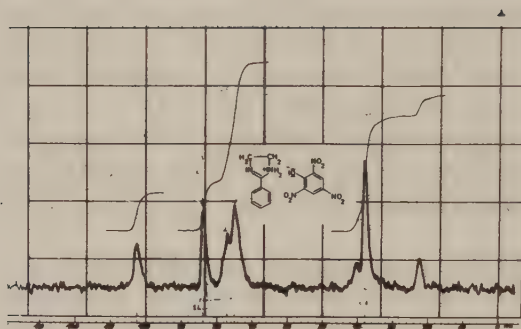


Abb. I

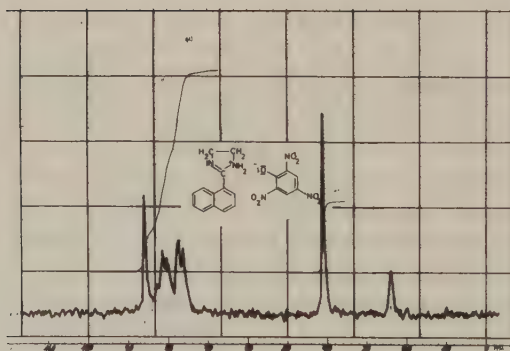
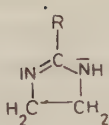
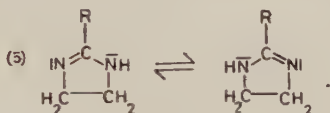


Abb. 2

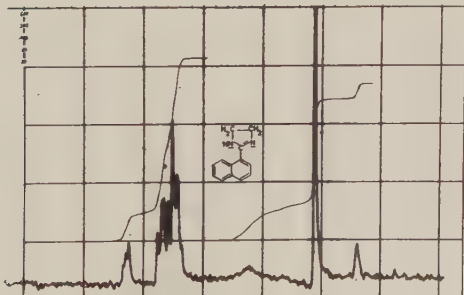
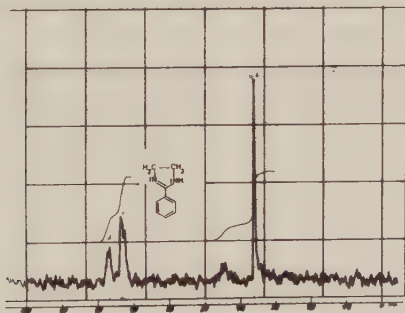
zugeschrieben:



Es kann jedoch auch ein rasches Tautomeriegleichgewicht in Betracht gezogen werden.



Die Untersuchung der NMR-Spektren erlaubt auch in diesem Fall eine Entscheidung. Sie wurde an 2-Phenyl-2-Imidazolin und an 2-(α -Naphthyl)-2-imidazolin durchgeführt. Die erhaltenen NMR-Spektren sind in den Abb. 3 und 4 dargestellt.



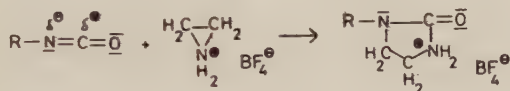
Das NMR-Spektrum des 2-Phenyl-2-imidazolins zeigt bei 7,68 ppm ein Multiplett der aromatischen o-Wasserstoffatome (relative Intensität 2), bei 7,34 ppm ein Multiplett der m- und p-ständigen Phenylwasserstoffatome (relative Intensität 3) und bei 3,62 ppm ein scharfes Singulett der Methylenwasserstoffatome (relative Intensität 4).

Das NMR-Spektrum des 2-Naphthyl-2-imidazolins zeigt bei 8,75 ppm ein Multiplett des β -ständigen Naphthylwasserstoffs (relative Intensität 1), bei 7,40-7,95 ppm ein Multiplett der übrigen Wasserstoffatome des Naphthylkerns (relative Intensität 6) und bei 3,55 ppm ein scharfes Singulett der Methylenwasserstoffatome (relative Intensität 4).

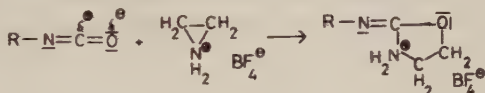
Auch hier zeigen die Methylenprotonen in beiden Fällen ein einziges scharfes Singulett-Signal, wodurch bewiesen ist, daß sich auch beim freien Imidazolin beide Methylengruppen in einer identischen chemischen Umgebung befinden. Es ist daher bewiesen, daß bei den freien 2-Imidazolinen bei Zimmertemperatur in Hexadeuterodimethylsulfoxid eine rasche Tautomerie (5) stattfindet.

2.2.3. Umsetzung von AFB mit Isocyanaten

Da das Isocyanatmolekül zwei polarisierbare Doppelbindungen aufweist, sind grundsätzlich zwei Reaktionsmöglichkeiten denkbar. Das AFB kann einmal mit der C=N-Doppelbindung primär zu Imidazolidoniumsalzen reagieren:

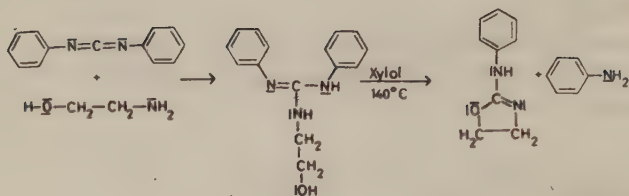


Zum anderen kann die Reaktion auch an der C=O-Doppelbindung stattfinden und primär zu Imino-oxazolidiniumsalzen führen:

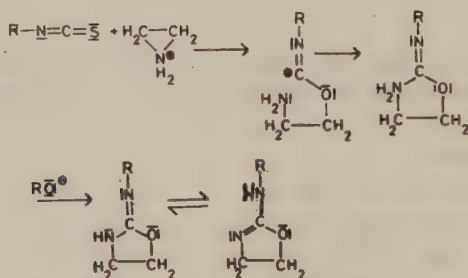


Bei den Umsetzungen wurde das flüssige Isocyanat mit dem AFB gemischt und auf ca. 130°C erhitzt und anschließend mit CH₃ONa/CH₃OH zwecks Freisetzung der heterocyclischen Verbindung behandelt.

Beim Umsatz von Phenylisocyanat mit AFB entstand eine farblose, schwach basische, kristalline Substanz in einer Ausbeute von 92%. Der Schmelzpunkt lag bei 117-119°C, derjenige des Pikrates bei 189-191°C. Der in der Literatur angegebene Wert für den Schmelzpunkt des N-Phenyl-imidazolidons lag bei 161-163°C⁴²⁾. Der in der Literatur angegebene Schmelzpunkt für 2-Anilino-2-Oxazolin beträgt 119-120°C⁴³⁾, derjenige des Pikrates 187°C⁴³⁾. Das aus AFB und Phenylisocyanat entstandene Produkt war also offenbar das 2-Anilino-2-Oxazolin Tab. 4. Zur Sicherstellung dieses Ergebnisses wurde 2-Anilino-2-Oxazolin auf folgendem unabhängigen Weg hergestellt⁴³⁾:



Die IR- und NMR-Spektren dieses auf unabhängigem Weg hergestellten 2-Anilino-2-oxazolins und des bei der Reaktion von AFB mit Phenylisocyanat erhaltenen Produkts waren völlig identisch. Bei der Reaktion von AFB mit Isocyanaten entstehen somit 2-Amino-2-oxazoline. Folgender Reaktionsmechanismus ist wahrscheinlich:



Aliphatische Isocyanate sind weniger reaktiv. So liefert Cyclohexylisocyanat in 44% Ausbeute das 2-(N-Cyclohexylamino)-2-oxazolin (Tab. 4). Sein Schmelzpunkt und der seines Pikrates stimmten mit den in der Literatur⁴⁴⁾ angegebenen Werten überein.

4. Tabelle 4 Physikalische Daten der dargestellten 2-Amino-2-oxazoline

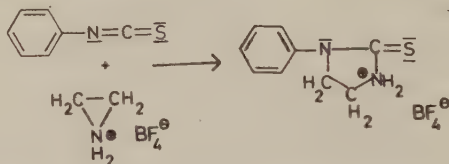
Substanz	2-Amino-2-oxazolin	mp (°C)	mp (°C) Pikrat	Ausbeute (%)
2-Amino-2-oxazolin	2-Aminino-2-oxazolin	117-119	188-190	92,0
2-Cyclohexylamino-2-oxazolin	2-Cyclohexylamino-2-oxazolin	131-131,5	198-199	44,3

5. Tabelle 5 Physikalische Daten der dargestellten 2-Amino-2-thiazoline

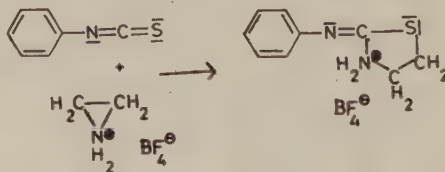
Substanz	2-Amino-2-thiazolin	mp (°C)	mp (°C) Pikrat	Ausbeute (%)
2-Amino-2-thiazolin	2-Aminino-2-thiazolin	160-161	198-202	47,2
2-Methylamino-2-thiazolin	2-Methylamino-2-thiazolin	89	224-227	16,8

2.2.4. Umsetzung von AFB mit Thiocyanaten

Da das Thiocyanatmolekül zwei polarisierbare Doppelbindungen aufweist, sind auch hier wie beim Isocyanat zwei Reaktionsmöglichkeiten denkbar. Das AFB kann einmal mit der C=N-Doppelbindung zu Thioimidazolidoniumsalzen reagieren,

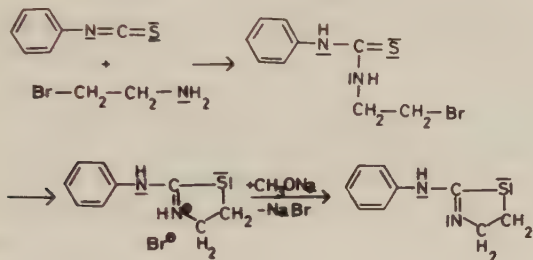


zum anderen kann die Reaktion auch an der C=S-Doppelbindung stattfinden und primär zu 2-Imino-thiazolidiniumsalzen führen:

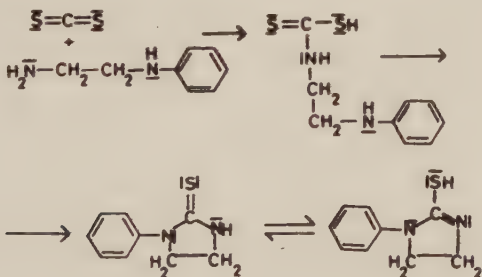


Bei den Umsetzungen wurde das flüssige Senföl mit dem AFB gemischt, bei ca. 130°C umgesetzt und anschließend mit $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{CH}_3\text{OH}$ zwecks Freisetzung der heterocyclischen Verbindung behandelt. Beim Umsatz von Phenylsenföl entstand eine farblose, basische, kristalline Substanz in einer Ausbeute von 47%. Der Schmelzpunkt lag bei $160\text{--}161^\circ\text{C}$, derjenige des Pikrates bei $199\text{--}201^\circ\text{C}$. Der in der Literatur angegebene Wert für den Schmelzpunkt des N-Phenyl-thioimidazolidons liegt bei 155°C ⁴⁵⁾, der in der Literatur angegebene Schmelzpunkt für 2-Anilino-2-thiazolin beträgt 160°C , der des Pikrates $198\text{--}202^\circ\text{C}$ ⁴⁶⁾. Das aus AFB und Phenylsenföl entstandene Produkt war also offenbar das

2-Anilino-2-thiazolin (Tab. 5). Zur Erhärtung dieses Ergebnisses wurde 2-Anilino-2-thiazolin auf folgendem unabhängigen Wege hergestellt⁴⁶⁾:

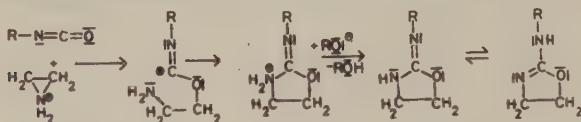


Die IR- und NMR-Spektren des auf diesem unabhängigen Wege hergestellten 2-Amino-2-oxazolins und des bei der Reaktion des AFB mit Phenylsenföhl erhaltenen Produkts waren völlig identisch. Zur Erhärtung dieses Ergebnisses wurde N-Phenylthioimidazolidon auf folgende Weise hergestellt⁴⁵⁾:



Die IR- und NMR-Spektren dieser so hergestellten Substanz wichen von den Spektren der aus AFB und Phenylsenföhl gewonnenen Verbindung erheblich ab. Bei der Reaktion von AFB mit Isothiocyanaten entstehen somit 2-Amino-2-thiazoline.

Folgender Reaktionsmechanismus ist wahrscheinlich:



Wegen der starken Nucleophilität des Schwefels ist die Ringaufspaltung unter S_N2 -Angriff des Schwefels plausibel.

Aliphatische Senföle werden mit geringeren Ausbeuten umgesetzt. Methylsenföhl liefert 2-(N-Methylamino)-2-thiazolin in 17% Ausbeute (Tab. 5)

2.3. Zusammenfassung

1. Aziridiniumtetrafluoroborat reagiert mit primären und sekundären Aminen unter Bildung von Äthylendiaminen.
2. Aziridiniumtetrafluoroborat reagiert mit tertiären Aminen unter Bildung von *N*-Aminoäthylammoniumsalzen.
3. *N*-Aminoäthylammoniummethylat zerfällt unter Bildung von tertiären *N*-Aminoäthylaminen.
4. AFB reagiert mit Nitrilen unter Bildung von 2-substituierten 2-Imidazolinen.
5. 2-substituierte 2-Imidazoliniumkationen zeigen symmetrische Struktur.
6. AFB reagiert mit Isocyanaten unter Bildung von 2-Amino-2-oxazolinen.
7. AFB reagiert mit Thiocyanaten unter Bildung von 2-Amino-2-thiazolinen.

3. Experimenteller Teil

3.1. Ausgangssubstanzen

Zur Darstellung des AFB wird in der auf -75°C abgekühlten Stickstoffritze³⁾ 120ml HBF_4 und 500ml Methylenchlorid vorgelegt und dann unter starkem Rühren innerhalb von 2 Stunden 35ml Aziridin (über KOH) eingetropft. Anschließend wird noch 1/2 h gerührt, um eine bessere Kristallbildung zu erlangen. Dann wird bei -75°C abgesaugt. Anschließend läßt man das Salz unter Vakuum sich auf Raumtemperatur erwärmen. Man erhält ein feinkristallines, reinweißes Produkt, das gegebenenfalls durch Umfällen aus Aceton/Chloroform gereinigt werden kann.

Die eingesetzten Amine stammten von der Firma Riedel de Haen, Seelze, die Nitrile von den Firmen Schuchardt, München, und der Fluka A.G., Buchs, Schweiz. Die drei Tolunitrile wurden aus den entsprechenden Toluidinen durch Diazotierung und anschließender Sandmeyerreaktion dargestellt. Die Isocyanate und Thiocyanate stellte die Firma Bayer-Leverkusen zur Verfügung.

3.2. Umsetzungen

3.2.1. Umsetzungen mit primären und sekundären Aminen

3.2.1.1. Umsetzung mit Anilin

Im 250ml Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Trockenrohr werden 18,6 g Anilin (0,2 Mol) unter heftigem Rühren bei 50°C Badtemperatur erhitzt und dann innerhalb von 15 Minuten 26,2g AFB (0,2 Mol) spatelweise langsam eingetragen. Es bildet sich eine braune Flüssigkeit, die 5 Minuten nach Beendigung der AFB-Eintragung plötzlich zu einem schwach braun gefärbten, kristallinen Brei erstarrt. Dieser wird in 50ml H_2O aufgelöst und das gebildete Amin dann mit KOH in Freiheit gesetzt. Dabei scheidet sich schon eine obere Phase ab. Das Gemisch wird mit Benzol extrahiert und der Extrakt nach Abdampfen des Benzols über eine 20cm Vigreux-Kolonne unter N_2 destilliert.

Man erhält: 17,8g = 65,6% d.Th. N-Phenyläthylendiamin

Kp = 141,5 - 144,5°C/ 13mm Hg

(Lit.: 149 - 150°C/ 22mm Hg)

Das Pikrat kristallisiert aus Äthanol in stäbchenförmigen, gelben Rechtecken aus.

Fp = 180 - 181°C

(Lit.: 180°C)

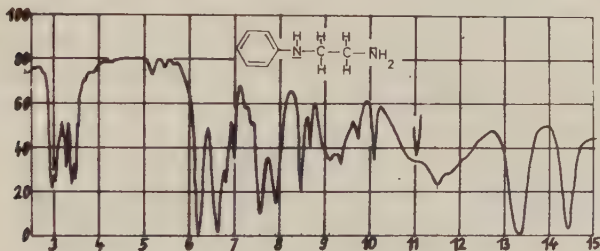
Analyse des Dipikrates: C₁₄H₁₅N₅O₇ (MG = 365,314)

Ber.: C 40,80 H 3,06 N 18,74

Gef.: C 40,81 H 3,10 N 18,70

IR-Spektrum des freien N-Phenyl-äthylendiamins:

3378, 3311, 3049, 2941, 2874, 1613, 1506, 1466, 1435, 1357, 1323,
1264, 1179, 1153, 1099, 1068, 1027; 990, 1; 869, 6; 749, 1; 693, 5.



3.2.1.2. Umsetzung mit o-Toluidin

Im 250ml Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Einfüllöffnung werden 21,4g o-Toluidin (0,2 Mol) unter heftigem Rühren bei 50°C Badtemperatur erhitzt und dazu innerhalb von 15 Minuten 26,2g AFB (0,2 Mol) spatelweise langsam zugegeben. Während des Eintragens beginnt der Reaktionsbrei schon festzuwerden. 15 Minuten nach dem letzten Eintragen wird das Erhitzen abgebrochen und die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches begonnen. Dieses wird in H₂O aufgelöst und das entstandene N-(o-Tolyl-)äthylendiamin mit KOH

Extraktion mit Benzol wird das Lösungsmittel abgezogen und der flüssige Rückstand unter N_2 destilliert.

Man erhält 17,1 g = 57,0% d.Th. Ausbeute an N-(o-Tolyl-)äthylendiamin

$K_p = 174-177^\circ C / 13 \text{ mmHg}$

(Lit.: $267^\circ C$) ⁵⁰⁾

Man erhält ein rotes Pikrat

$F_p = 164-165^\circ C$

(Lit.: $148^\circ C$, grüne Nadeln) ⁵⁰⁾

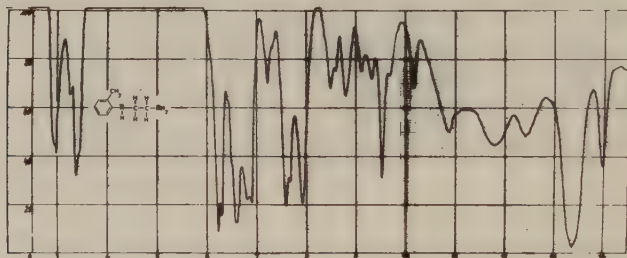
Analyse des Pikrates: $C_{15}H_{17}N_5O_7$ (379,341)

Ber.: C 47,55 H 4,52 N 18,45

Gef.: C 47,73 H 4,41 N 18,65

IR-Spektrum des freien N-(o-Tolyl-)äthylendiamins:

3356, 3077, 2967, 1605, 1585, 1520, 1511, 1466, 1447, 1383,
1366, 1319, 1304, 1261, 1179, 1161, 1134, 1096, 1073, 1042,
1034; 982,3; 919,1; 847,5; 805,2; 715,3; 668,0; 747,4;



3.2.1.3. Umsetzung mit N,N-Diphenylamin

33,8g Diphenylamin (0,2 Mol; $F_p = 54^\circ C$) werden im 250ml Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler bei $100^\circ C$ Badtemperatur geschmolzen und dann spatelweise 26,2g AFB (0,2 Mol) innerhalb von 15 Minuten zugegeben. Nach einer weiteren 1/4 Stunde ist die Hauptmenge fest. Damit die Reaktion vollständig zuendegehen kann, werden 20ml Toluol zugegeben und die Lösung noch 1 Stunde weitergerührt. Dann wird das Toluol abgezogen und der Rückstand mit Äther extrahiert, um alle Diphenylaminreste zu beseitigen. Das entstandene, zurück-

bleibende Reaktionsprodukt wird in Methanol aufgeschlämmt und dann mit NaOCH_3 aus seinem HBF_4 -Salz in Freiheit gesetzt. Dann wird das Methanol abgezogen und der Rückstand mit Cyclohexan extrahiert. Nach dessen Entfernung bleibt ein röthliches Öl zurück, aus dem durch Destillation unter N_2 das farblose N,N-Diphenyl-äthylendiamin gewonnen wird:

$\text{Kp} = 143\text{--}148^\circ\text{C}/0,5\text{mmHg}$

(Lit.: $137\text{--}137,9^\circ\text{C}/0,3\text{mmHg}$)

Zurück bleibt wenig eines rothbraunen Oles.

Ich erhielt: 30,6g=73,2% d.Th.Ausbeute an N,N-Diphenyl-
Pikrat: $\text{Fp} = 174\text{--}176^\circ\text{C}$ äthylendiamin

(keine Lit.)

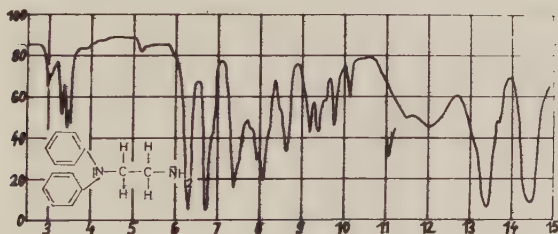
Analyse des Pikrates: $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_7$ (44I,4I2)

Ber.: C 54,4 H 4,44 N 15,85

Gef.: C 54,72 H 4,36 N 15,94

IR-Spektrum des freien N,N-Diphenyläthylendiamins:

3356, 3247, 3012, 2890, 2841, 1585, 1488, 1355, 1263, 1241, 1160,
1091, 1066, 1050, 1025; 988, 2; 874, 9; 833, 3; 746, 3; 692, 0;



3.2.I.4. Umsetzung mit N-Methylanilin

Im 100ml Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler werden im Eisbad 21,4g N-Methylanilin (0,2 Mol) langsam, spatelweise innerhalb von 1 Stunde 26,2g AFB (0,2 Mol) zugegeben. Bereits nach 45 Minuten werden 45 ml Benzol zugegeben, weil der Reaktionsbrei sonst zu dick geworden wäre. Nach Eintragung der gesamten AFB-Menge wird der Reaktions-

Entfernung des Benzols und Extraktion des Reaktionsgemisches mit Äther zur Entfernung des restlichen N-Methylanilins wird der Rückstand in H_2O aufgenommen und das entstandene N-Methyl-N-Phenyl-äthylendiamin aus seinem HBF_4 -Salz mit KOH in Freiheit gesetzt. Nach der Extraktion der wässrigen Phase mit Benzol wird der Extrakt nach Entfernen des Benzols destilliert. Man erhält: 26,8g = 89,3% d.Th. an N-Methyl-N-phenyl-

Kp = $137^\circ C / 13 \text{ mm Hg}$ äthylendiamin
(Lit.: $91^\circ C / \text{Imm Hg}$)

Dipikrat: Fp = $178 - 179^\circ C$

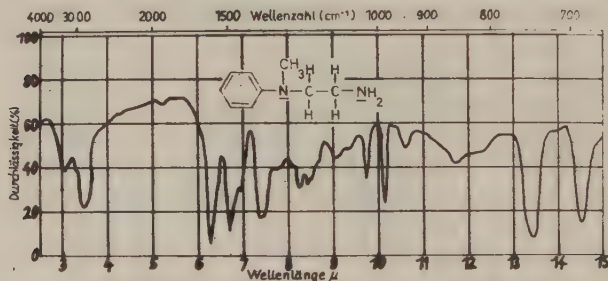
Analyse des Dipikrates: $C_{15}H_{17}N_5O_7$ (379,351)

Ber.: C 40,30 H 3,41 N 18,62

Gef.: C 41,40 H 3,40 N 18,42

IR-Spektrum des freien N-Methyl-N-phenyl-äthylendiamins:

3311, 3226, 2985, 2890, 2825, 1587, 1488, 1433, 1416, 1362, 1337, 1297, 1272, 1235, 1212, 1183, 1152, 1106, 1087, 1068, 1029; 986,2; 944,3; 857,7; 746,3; 719,4; 689,7.

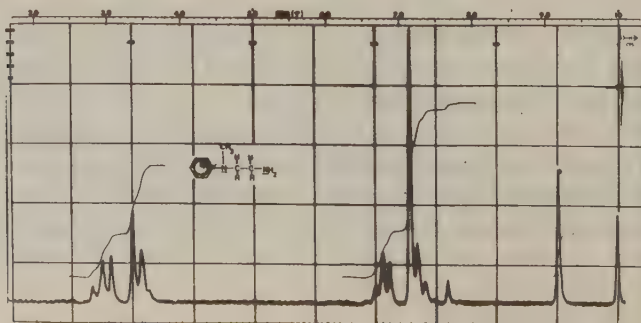


NMR-Spektrum des freien N-Methyl-N-phenyl-äthylendiamins:

0,82 ppm 2 H (von NH_2)

2,32 - 3,34 ppm (Multipllett) 7 H (von 2 CH_2 - und 1 CH_3 -

6,55 - 6,95 ppm (Multipllett) 5 H (aromat.) Gruppen)



3.2.2. Umsetzungen mit N,N-Dimethylanilin

Im 100ml Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler werden zu 2I,0g Dimethylanilin/ HBF_4 -Salz (0,2 Mol; $\text{Fp} = 45-47^\circ\text{C}$) und 12,1g Dimethylanilin (0,1 Mol) unter Rühren innerhalb von 10 Minuten 13,1g AFB (0,2 Mol) zugegeben. Dann wird noch 25 Stunden unter Rühren weiter erhitzt. Das Papierchromatogramm zeigt dann ein einzelnes Reaktionsprodukt. Das Reaktionsgemisch wird mit Äther zur Entfernung freien Dimethylanilins extrahiert. Zum Rückstand wird $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{ONa}$ gegeben und so das Reaktionsprodukt aus seinem HBF_4 -Salz in Freiheit gesetzt. Dann wird das Methanol entfernt und nach Zugabe von Wasser 25 Stunden mit Benzol im Kolbenextraktor extrahiert, vom Extrakt das Benzol abgezogen und das zurückbleibende Öl unter N_2 destilliert.

Man erhält 10,6g=63,2% d.Th. an N-Methyl-N-phenyl-äthylen-diamin
 $\text{Kp} = 134-137^\circ\text{C}/13\text{mmHg}$

Weiterhin erhält man ein gelbes Pikrat:

$\text{Fp} = 170,5-172,5^\circ\text{C}$

(Lit.: $\text{Fp} = 173^\circ\text{C}$)

Analyse des Pikrates: $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_7$ (379,341)

Ber.: C 47,5 H 4,52 N 18,48

Gef.: C 47,46 H 4,61 N 18,64

3.2.3.I. Darstellung von 2-Methyl-2-Imidazolin (Lysidin)

13,3 g (0,1 Mol) AFB und 4,1 g (0,1 Mol) Acetonitril werden im Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler 2 Tage bei 120°C und 24 Stunden bei 130°C erhitzt, das Reaktionsgemisch dann abgekühlt, das unumgesetzte Nitril mit Aether extrahiert, der Rückstand in CH₃OH aufgelöst, das Imidazolin mit CH₃ONa in Freiheit gesetzt und das Methanol am Rotavapor abgedampft. (Besonders starke Sublimationsgefahr!). Der Rückstand wurde 10 Stunden mit Diisopropyläther extrahiert und nach dessen Abdampfen das Imidazolin aus Cyclohexan umkristallisiert.

Ich erhielt: 6,1 g = 72,6% d.Th. an Lysidin

Fp = 104-105°C (Lit.: 107°C)

FpPikrat = 203-204°C (Lit.: 205°C)

Vom Pikrat wurde ein Mischschmelzpunkt mit einem Pikrat von auf anderem Wege hergestelltem Lysidin gemacht.

3.2.3.2. Darstellung von 2-Phenyl-2-Imidazolin

13,3 g AFB (0,1 Mol) und 10,3 g Benzonitril (0,1 Mol) werden unter Rühren 48 Stunden bei 120°C und 24 Stunden bei 130°C erhitzt, dann abgekühlt, das restliche Benzonitril mit Äther extrahiert, aus dem Rückstand mit CH₃OH/CH₃ONa das Imidazolin in Freiheit gesetzt, das Methanol abgedampft (starke Sublimationsgefahr!) und der Rückstand mit Diisopropyläther 10 Stunden am Soxhlet extrahiert, dieser dann entfernt und der Imidazolinrückstand aus Cyclohexan umkristallisiert.

Ich erhielt 7,6 g = 52,3% d.Th. an 2-Phenyl-2-Imidazolin

Fp = 100-101°C (Lit.: 102-103°C)

Fp_{Pikrat} = 241,5-242,5°C (Lit.: 242-243°C)

Vom Pikrat wurde ein Mischschmelzpunkt mit dem Pikrat aus dem 2-Phenyl-2-Imidazolin gemacht, das auf anderem Wege hergestellt wurde.

NMR-Spektrum: a) 2-Phenyl-2-Imidazolin

3,62 ppm (4H Imidazolin) Singulett

7,34 ppm (H arom.)

7,68 ppm (o-H arom.)

b) 2-Phenyl-2-Imidazolin-Pikrat

3,79 ppm (4H Imidazolin) Singulett

7,48 ppm (H arom.)

7,72 ppm (o-H arom.)

8,39 ppm (2H Pikrinsäure) Singulett

3.2.3.3.

2-Benzyl-Imidazolin (Priscol)

13,3 g AFB (0,1 Mol) und 11,7 g Benzylcyanid (0,1 Mol) werden unter Rühren 48 Stunden auf 120°C erhitzt, dann abgekühlt, das restliche Benzylcyanid mit Äther extrahiert, das 2-Benzyl-2-Imidazolin mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{ONa}$ in Freiheit gesetzt, das Methanol abgedampft und der Rückstand mit Diisopropyläther 10 Stunden am Soxhlet extrahiert. Nach Abdampfen des Isopropyläthers wird das Imidazolin aus Petroläther 60/70 umkristallisiert.

Ich erhielt 12,5 g = 78,2% d.Th. an Priscol

$T_p = 66-67^\circ\text{C}$ (Lit.: 68°C)

$T_{\text{Piktat}} = 146-146,5^\circ\text{C}$ (Lit.: 147°C)

Vom Imidazolin wurde ein Mischschmelzpunkt mit auf anderem Wege hergestelltem Imidazolin gemacht. Es muß aus Petroläther 60/70 umkristallisiert werden, da man aus Cyclohexan und Diisopropyläther nur Schmierer erhält.

3.2.3.4. Darstellung von 2-n-Propyl-2-Imidazolin

6,9 g n-Butyronitril (0,1 Mol) und 13,5 g AFB (0,1015 Mol) werden unter Rühren 48 Stunden auf 120°C erhitzt, dann 48 Stunden bei 130°C erhitzt, da die Reaktion nach 72 Stunden (Gesamtzeit) offensichtlich noch nicht beendet war. Zur Entfernung des zurückgebliebenen Nitrils wird mit Äther extrahiert, der Rückstand in 50ml Methanol gelöst und das 2-n-Propyl-2-Imidazolin mit CH_3ONa in Freiheit gesetzt. Das Methanol wird abgedampft, der Rückstand 10 Stunden am Soxhlet extrahiert mit Äther. Nach dem Abdampfen des Äthers erhält man ein dunkelbraunes Öl, das durch Destillation gereinigt wird.

Man erhält 11,0 g = 98% d.Th. an 2-n-Propyl-2-Imidazolin, ; ein farbloses Öl, $K_{p,3} = 104-106^{\circ}\text{C}$, das beim Stehen nach längerer Zeit farblose Kristalle vom $F_p=34-35^{\circ}\text{C}$ (Lit.: $35,5^{\circ}\text{C}$) bildet. Davon wird aus Cyclohexan das Pikrat gefällt.

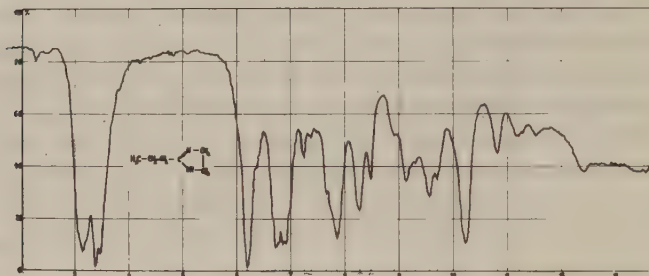
$F_{p\text{Pikrat}} = 128,5-129,5^{\circ}\text{C}$ (Lit.: $129,5^{\circ}\text{C}$)

Analyse: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$ $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ (34=,28)

Ber.: C = 42,30% H = 4,44% N = 20,28%

Gef.: C = 42,45% H = 4,51% N = 20,36%

Infrarot-Spektrum^{x)} 31, 85, 2963, 2874, 1613, 1488, 1460, 1455, 1379, (1335), 1305, 1274, 1209, 1179, 1121, 1094, 1075, 1046, 1030, 978,5; 924,5; (892,1) 805,2;



3.2.3.5. Darstellung von 2-iso-Propyl-2-Imidazolin

6,9 g iso-Butyronitril (0,1 Mol) und 13,3 g AFB (0,1 Mol) werden zusammen unter Rühren am Rückflußkühler erhitzt. Da bei 60°C bereits eine so starke Nebelbildung eintritt, daß eine Explosion durch eine eventuelle AFB-Polymerisation oder ähnliches befürchtet werden muß, werden bei 80°C noch 10ml Benzol als verdünnendes Lösungsmittel zugegeben, worauf die Nebelbildung sofort unterbleibt und ein normales Kochen am Rückflußkühler einsetzt. Das Bad wird dann auf 120°C erhöht. Nach dem Abkühlen wird das Benzol zur Trockene eingedampft, eventuell restliches Nitril mit Äther extrahiert und aus

^{x)}Infrarot-Spektren sind immer vom Imidazolin .

dem Rückstand nach Auflösen in 50ml Methanol das Imidazolin mit CH_3ONa in Freiheit gesetzt. Nach dem Abdampfen des CH_3OH wird 10 Stunden mit Äther am Soxhlet extrahiert, der Äther entfernt und durch Destillation

$$\text{Kp}_{1,3} = 94 - 97^\circ\text{C}$$

ein farbloses Öl erhalten. Menge des 2-iso-Propyl-2-Imidazolins: 10,3 g = 92% d.Th. Das Öl erstarrt in der Vorlage zu weißen Kristallen,

$$\text{Fp} = 29-32^\circ\text{C} \text{ (Sublimation)}$$

die so hygroskopisch sind, daß kein besserer Fp zu bestimmen ist. Aus Cyclohexan scheidet sich trotz Zugabe von Petroläther erst nach längerem Stehen ein Pikrat ab.

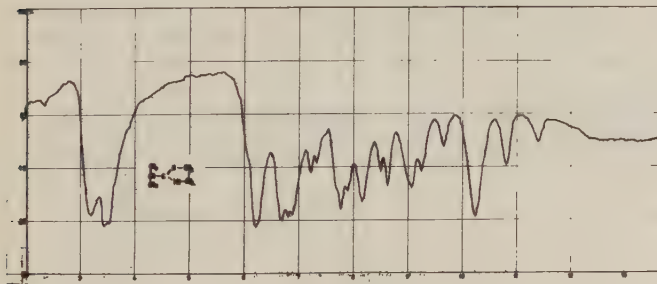
$$\text{Fp}_{\text{Pikrat}} = 122,5-123,5^\circ\text{C} \text{ (keine Lit.)}$$

Analyse: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$ $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ (341,28)

Ber.: C = 42,3% N = 20,58% H = 4,42%

Gef.: C = 42,3% N = 20,46% H = 4,56%

Infrarot-Spektrum: (4274), 3125, 2915, 2825, 1608, 1502, 1493, 1468, 1451, -1383, 1364, 1287, 1266, 1227, 1176, 1159, 1103, 1081, (1036); 976,6; 925, (878).



3.2.3.6. Darstellung von 2-tert.-Butyl-2-imidazolin

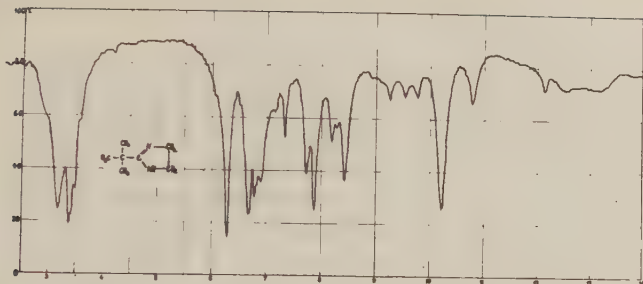
8,4g Pivalonitril (0,1 Mol) und 13,5g AFB (0,1 Mol) werden im Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler langsam erhitzt. Da bei 60°C bereits so starke weiße Nebelbildung beobachtet wird, daß eine Explosion befürchtet werden muß, werden bei 80°C 10ml Benzol als verdünnendes Lösungsmittel zugegeben, worauf ohne Rauchbildung das Ölbad sofort auf eine Temperatur von 120°C ^{erhitzt} werden kann. Das Reaktionsgemisch wird 48 Stunden dabei belassen und dann die Temperatur auf 130°C gesteigert. Nach 24 Stunden wird das Benzol abgezogen und das eventuell zurückgebliebene Nitril mit Äther extrahiert. Aus dem Rückstand setzt man das Imidazolin mit CH₃OH/CH₃ONa in Freiheit. Nach dem Abdampfen des Methanols und 10-stündiger Extraktion mit Äther im Soxhlet fallen nach der Entfernung des Lösungsmittels aus dem sich anfänglich hellgelb abscheidenden Öl bei Zugabe von Cyclohexan weiße Kristalle aus.

Ausbeute: 8,6g = 68,3% d.Th. 2-tert.-Butyl-2-imidazolin
Fp = 127,5 - 129°C (keine Lit.)
Fp_{Dikrat} = 164,5 - 165,5°C (keine Lit.)

Analyse: C₇H₁₁N₂ · C₆H₅N₃O₇ (355,31)
Ber.: C 44,0 H 4,79 N 19,7
Gef.: C 43,86 H 4,92 N 20,13

Infrarotspektrum:

3155, 2959, 2924, 2865, 1592, 1499, (1399), 1364, 1294, 1269, 1221, 1208, 1186, (1080), (1049), (1023), 978,5 ; (927,6).



3.2.3.7. Darstellung von 2-o-Tolyl-2-Imidazolin

a) in Lösung

12 g o-Tolunitril (1,03 Mol) und 13,3g AFB (0, = Mol)
in 50ml Benzol werden unter Rühren am Rückflußkühler
gekocht, und zwar: 72 Stunden bei 100°C
48 Stunden bei 110°C
26 Stunden bei 120°C Badtemperatur.

Das unumgesetzte Nitril (durch starken Geruch wahrnehm-
bar) wird mit Äther nach dem Abziehen des Benzols ex-
trahiert, aus dem Rückstand in 200ml Methanol mit
CH₃ONa das 2-o-Tolyl-2-Imidazolin in Freiheit gesetzt.
Das Methanol wird abgedampft und der Rückstand mit
Äther ausgeschüttelt. Man erhält

6,85 g = 42,3% d. Theorie

des erwarteten Imidazolins

Fp = 83-84°C

Fp_{Pikrat} = 86- 87°C

b) in der Schmelze

11,7 g o-Tolunitril (0,1 Mol) und 13,3 g AFB (0,1 Mol) werden unter Rühren 48 Stunden auf 120°C erhitzt, obwohl im Papierchromatogramm nach 29 Stunden kein AFB mehr feststellbar ist, dann wird nach dem Abkühlen das restliche Nitril entfernt durch Extraktion mit Äther, aus dem Rückstand mit CH₃OH/CH₃ ONa das erwartete Imidazolin in Freiheit gesetzt und nach dem Abdampfen des CH₃OH mit Äther innerhalb 10 Stunden am Soxhlet extrahiert. Nach Entfernen des Äthers wird aus Cyclohexan umkristallisiert.

Ausbeute: 15,9 g = 100% d.Th. 2-o-Tolyl-2-Imidazolin
Fp = 83-84°C
Fp_{Pikrat} = 186-187°C

Analyse: C₁₀H₁₂N₂ O₇ (389,34)
Ber.: C = 49,50% H = 3,89% N = 18,00%
Gef.: C = 49,04% H = 3,83% N = 17,19%

Infrarot-Spektrum: (3436), 3165, 3085, 2915, 2857,
1608, 1582, 1502, 1479, 1465,
1447, (1376), 1339, 1299?, 1282,
1260, (1190), (1163), (1143),
1091, (1050), (1036), 977,5;
(949,7); (939,9); 914,1; (864,4);
795,6; 767,7; 730,4;

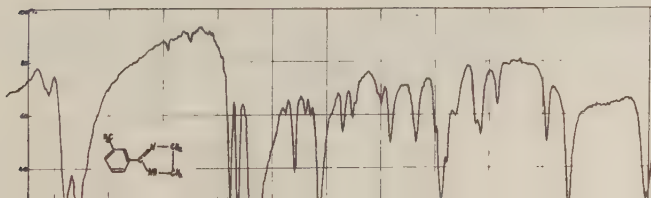
3.2.3.8. Darstellung von 2-m-Tolyl-2-Imidazolin

6,85 g m-Tolunitril (0,0584 Mol) und 7,80 g AFB (0,0586 Mol) werden unter Rühren langsam erhitzt auf 120°C. Nach 4 Stunden wird die Lösung plötzlich zu einem Brei, vermutlich ist die Reaktion damit zu Ende. Es werden jedoch dann 10 ml Benzol zugegeben, um auch noch die eventuellen Reste zur Reaktion zu bringen, und die Reaktion noch 20 Stunden bei 120°C im Bad belassen. Nach dem Erkalten wird eventuell restliches Nitril mit Äther extrahiert, das 2-m-Tolyl-2-Imidazolin mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{ONa}$ in Freiheit gesetzt, das Methanol abgedampft und der Rückstand 10 Stunden mit Äther extrahiert. Nach Entfernen des Äthers wird der hellgelbe Extrakt aus Cyclohexan umkristallisiert.

Ausbeute: 9,4g = 100% d.Th. 2-m-Tolyl-2-Imidazolin
 $T_p = 97,5-99^\circ\text{C}$ (Lit.: $97-98,5^\circ\text{C}$)
 $T_{p\text{Pikrat}} = 217,5-219^\circ\text{C}$ (keine Lit.)

Analyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_7$ (389,34)
 Ber.: C = 49,50% H = 3,89% N = 18,0%
 Gef.: C = 49,35% H = 3,91% N = 17,8%

Infrarot-Spektrum: (3460), 3135, 2915, 2865, 1605, 1570,
1504, 1477, (1379), 1350, (1312), 1297,
1271, 1205, 1179, (1109), 1089, 1037,
 1000; 987,2; 978,5; 964,3; 929,4;
 922,5; (896,1); 828,1; 801,3; 717,4;



3.2.3.9. Darstellung von 2-p-Tolyl-2-Imidazolin^{27,46)}

a) in Lösung

Der Versuch der Darstellung des 2-p-Tolyl-2-Imidazolins aus einer Reaktionslösung (Benzol) führte zu keinen faßbaren Mengen an Umsatzprodukt.

b) in Schmelze

11,7 g p-Tolunitril (0,1 Mol) und 13,3 g AFB (0,1 Mol) werden unter Rühren 48 Stunden auf 120°C, dann 24 Stunden auf 130°C Badtemperatur erhitzt, nach dem Erkalten des Reaktionskuchens eventuell restliches Nitril mit Äther extrahiert, der Rückstand in Methanol aufgenommen, das erwartete 2-Imidazolin mit CH₃ONa in Freiheit gesetzt und das Methanol dann abgezogen (starke Sublimationsgefahr für das 2-p-Tolyl-2-Imidazolin). Der Rückstand wird 10 Stunden mit Äther extrahiert, der Äther dann entfernt und das 2-Imidazolin aus Diisopropyläther umkristallisiert.

Ausbeute: 7,9 g = 49,4% d.Th.

Fp = 183-184°C (Lit.: 183°C)

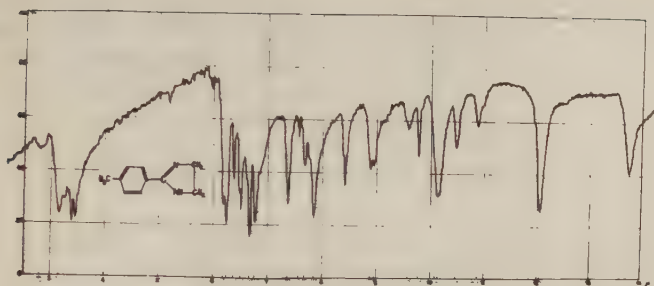
Fp_{Pikrat} = 202,5-203,5°C (Lit.: 203°C)

Analyse: C₁₀H₁₂N₂ C₆H₅N₃O₇ (389,34)

Ber.: C = 49,50% H = 3,89% N = 18,0%

Gef.: C = 49,30% H = 3,82% N = 17,99%

Infrarot-Spektrum: (3571), 3165, 3085, 2950, 2890,
1616, 1600, 1567, 1536, 1499, 1477,
1357, (1321), 1302, 1276, 1188,
1126, 1116, (1044), 1022, 986,2;
955,1; (919,1); 829,9, 726,7; 669,8;



3.2.3.10 Darstellung von 2-Benzhydryl-2-Imidazolin

19,3 g Diphenylacetonitril (0,1 Mol) und 13,6 g AFB (0,1 Mol) werden unter Rühren zuerst 106 Stunden auf 120°C (das Papierchromatogramm zeigt immer noch AFB), dann 14 Stunden auf 130°C erhitzt. Nach dem Erkalten wird eventuell noch vorhandenes Nitril mit Äther extrahiert und aus dem Rückstand das erwartete 2-Imidazolin mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{ONa}$ in Freiheit gesetzt. Nach dem Entfernen des Methanols wird am Soxhlet 10 Stunden mit Äther extrahiert und nach dessen Abdampfen die zurückgebliebenen farblosen Nadeln aus Cyclohexan umkristallisiert.

Ausbeute: 23,4 g = 100% d.Th.

Fp = 145-148°C (Lit.: 143-145°C)

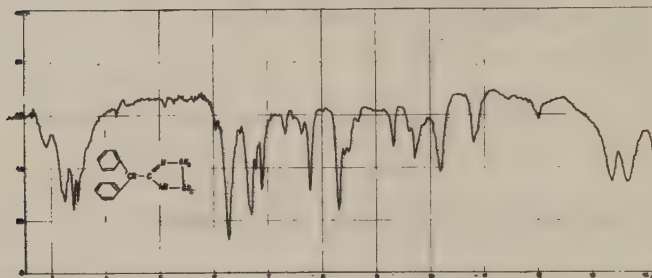
Fp_{Pikrat} = 188-189°C (Lit.: 185°C)

Analyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$ (489,45)

Ber.: C = 56,90% H = 4,12% N = 15,07%

Gef.: C = 56,89% H = 3,95% N = 15,12%

Infrarot-Spektrum: (3431), 3077, 2924, 2857, 1653, 1593,
1493, 1475, 1453, (1364), (1312), 1285,
1202, 1186, 1175, 1073, (1040), 1029,
982,3; 925,9; (833,3); 748,5; 732,6;
699,3;



3.2.3.II. Darstellung von 2- α -Naphthyl-2-Imidazolin

15,3 g α -Naphthonitril (0,1 Mol) und 13,8 g AFB (0,104 Mol) werden unter Rühren auf 120°C erhitzt. Nach 5 Stunden wandelt sich die Schmelze plötzlich in einen hellbraunen Brei um. Die Reaktion scheint zu Ende zu sein. Es werden 10 ml Benzol zugegeben, um eventuelle Reste noch zur Reaktion zu bringen und so noch 19 Stunden auf 120°C weiter erhitzt. Nach Abzug des Benzols wird nach Abkühlung etwa noch vorhandenes restliches Nitril durch Äther extrahiert und anschließend das 2- α -Naphthyl-2-Imidazolin mit CH₃OH/CH₃ONa in Freiheit gesetzt. Nach Abzug des Methanols erfolgt 10stündige Ätherextraktion am Soxhlet, Eindampfung zur Trockene und Umkristallisation des Rückstandes aus Cyclohexan.

Ausbeute: 11,8 g = 60,3% d.Th.

Fp = 131,5-133°C (Lit.: 133,4-134°C)

Fp_{Pikrat} = 248,5-249°C (Lit.: 246°C)

Analyse: C₁₃H₁₂N₂ O₇ (435,36)

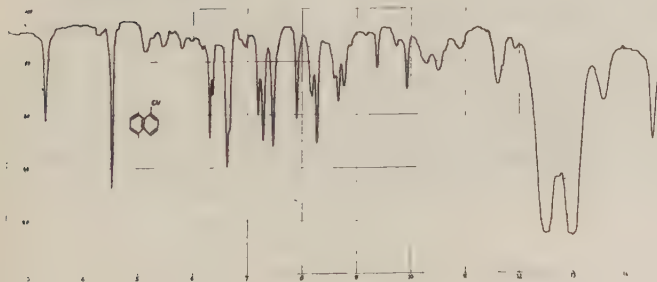
Ber.: C = 53,60% H = 3,55% N = 16,48%

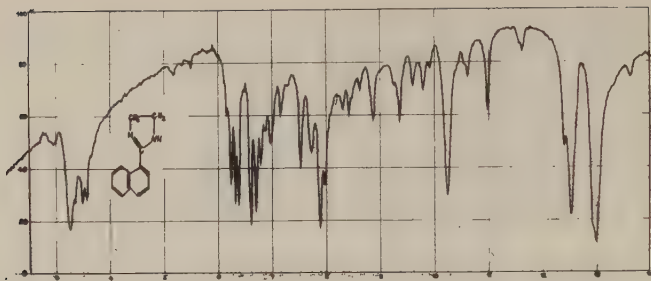
Gef.: C = 53,69% H = 3,64% N = 16,50%

Infrarot-Spektrum: (3378), 3077, 2976, 2861, 2801, 1626,
1603, 1582, 1567, 1513, 1493, 1475, 1456,
1437, 1397, 1328, 1294, 1269, 1253, 1202,
1188, (1157), 1126, 1068, (1040), (1020),
(1008), 976,25; (941,6); 910,8; (860,6);
807,8; 798,7; 770,4;

NMR-Spektrum: a) 2- α -Naphthyl-2-Imidazolin
3,55 ppm (4H Imidazolin) Singulett
7,40-7,95 ppm (H arom.)
8,75 ppm (o-H arom.)

b) 2- α -Naphthyl-2-Imidazolin-Pikrat
4,12 ppm (4H Imidazolin) Singulett
7,70 ppm (H arom.)
8,12 ppm (o-H arom.)
8,60 ppm (2H Pikrinsäure)





3.2.3.12. Darstellung von 2-B-Naphthyl-2-Imidazolin

15,3 g B-Napththonitril (0,1 Mol) und 13,6 g AFB (0,1015 Mol) werden unter Rühren auf 120°C erhitzt. Nach 5 Stunden scheint die Reaktion beendet zu sein, da die Schmelze plötzlich zu einem hellbraunen Brei erstarrt. Es werden 10 ml Benzol zugegeben, um noch alle Reste zur Reaktion zu bringen, und dann unter Rühren noch 19 Stunden weiter bei 120°C Badtemperatur erhitzt. Dann wird das Benzol abgezogen, nach der Abkühlung eventuell restliches Nitril mit Äther extrahiert und aus dem Rückstand mit CH₃OH/CH₃ONa das Imidazolin in Freiheit gesetzt. Nach dem Eindampfen zur Trockene wird mit Äther 10 h am Soxhlet extrahiert. Man erhält ein leicht rosa gefärbtes Produkt, das aus Cyclohexan umkristallisiert rein weiße Nadeln ergibt.

Ausbeute: 16,05 g = 81,8% d.Th.

F_p = 116-117,5°C (Lit.: 118°C)

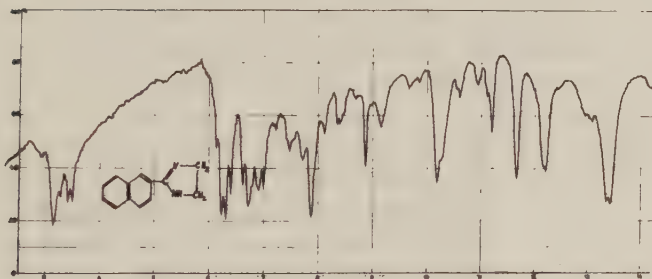
F_pPikrat = 205-207°C (Lit.: 205°C)

Analyse: $C_{13}H_{12}N_2$ $C_6H_5N_3O_7$ (435,36)

Ber.: C = 53,6% N = 16,48% H = 3,55%

Gef.: C = 54,2% N = 16,62% H = 3,69%

Infrarot-Spektrum: (3448), (3401), 3185, 3049, 2928, 2857,
1629, 1605, 1582, 1563, 1511, 1488, 1445,
1429, 1385, 1337, 1295, 1271, 1232, 1198,
1190, 1127, 1093, (1034), 982,3; (942,5);
(914,1); (900,1); 892,9, 856,9; 822,4;
819,0; 764,5; 749,1; 745,2;



3.2.3.13. Darstellung von Privin (2- α -Naphtylmethyl-2-Imidazolin)

16,75 g α -Naphtylacetonitril (0,1 Mol) und 13,5 g AFB (0,1 Mol) werden unter Rühren auf 120°C Badtemperatur erhitzt. Nach 6 Stunden erstarrt die Schmelze hellbraun. Nach Zugabe von 10 ml Benzol wird noch 18 Stunden weiter auf 120°C erhitzt, dann das Benzol beseitigt, die gekühlte Reaktionsmischung mit Äther extrahiert zur Entfernung eventuell restlichen Nitriles,

aus dem Rückstand mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{ONa}$ (im Überschuß) das Imidazolin in Freiheit gesetzt und nach dem Entfernen des Methanols 10 Stunden mit Äther am Soxhlet extrahiert. Nach dem Eindampfen zur Trockene und dem Umkristallisieren aus Cyclohexan erhält man ein hellrosa Produkt.

Ausbeute: 21 g = 100% d.Th. an Privin

Fp = 117,5–119°C (Lit.: 119°C)

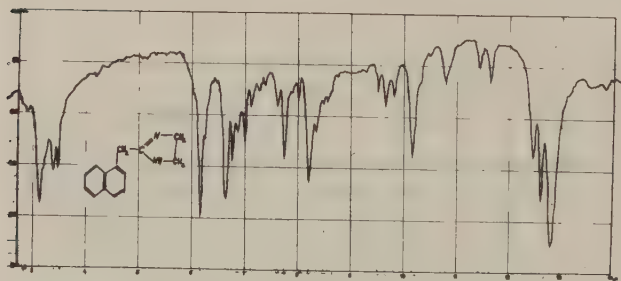
Fp_{Pikrat} = 195,5–197°C (Lit.: 197°C)

Analyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$ (439,39)

Ber.: C = 54,70% H = 3,91% N = 15,93%

Gef.: C = 54,51% H = 3,83% N = 15,63%

Infrarot-Spektrum: (3484), 3195, 2959, 2883, 1623, 1600, 1506, 1479, 1456, 1429, 1404, 1312, 1292, 1247, 1218, 1198, 1178, 1167, (1050), 1036, (1018), 984,3; (925,9); (875,7); (859,9); 803,3; 792,1; 780,7;



3.2.3.I4. Darstellung von 2-Styryl-2-Imidazolin

13 g Zimtsäurenitril (0,1 Mol) und 13,5 g AFB (0,101 Mol) werden unter Rühren auf 120°C Badtemperatur erhitzt. Nach 30 Minuten erstarrt die Reaktionsschmelze, die Reaktion scheint vorüber zu sein. Es werden 10 ml Benzol zugegeben, um eventuelle Reste noch zur Reaktion zu bringen und noch 20 Stunden weiter erhitzt. Dann wird abgekühlt, das Benzol abgezogen, die Nitrilreste mit Äther extrahiert. Aus dem Rückstand wird das 2-Styryl-2-Imidazolin mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{ONa}$ in Freiheit gesetzt und das Methanol dann entfernt. Der Rückstand wird 10 Stunden am Soxhlet mit Äther extrahiert. Zurück bleibt nach dem Abdampfen des Äthers eine rotbraune Substanz, die sich aus Cyclohexan nicht umkristallisieren läßt, aber aus Aceton bei schnellem Arbeiten leicht gefärbt kristallin ausfällt.

Ausbeute: 10,1 g = 58,6% d.Th.

$\text{Fp} = 155-157^\circ\text{C}$ (keine Lit.)

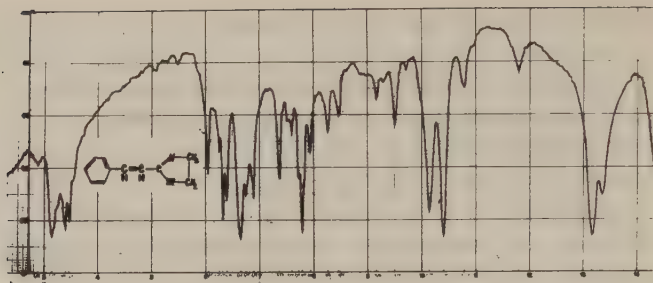
$\text{Fp}_{\text{Pikrat}} = 222-224^\circ\text{C}$ (keine Lit.)

Analyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$ (401,23)

Ber.: C = 51,0% H = 3,77% N = 17,48%

Gef.: C = 50,08% H = 3,96% N = 16,82%

Infrarot-Spektrum: (3472), 3185, 2941, 2882, 1653, 1600, 1582, 1565, 1504, 1481, 1451, 1357, 1318, 1294, 1284, 1261, 1211, 1182, 1092, 1053, 986,2; 960,6; (926,8); (847,5); 759,5; 749,1; 693;



3.2.3.15. Darstellung von 2-p-Chlorphenyl-2-Imidazolin

13,7 g p-Chlorbenzonitril (0,1 Mol) und 13,3 g AFB (0,1 Mol) werden unter Rühren 48 Stunden auf 120°C und 24 Stunden auf 130°C Badtemperatur erhitzt, dann abgekühlt, das restliche Nitril mit Äther extrahiert, aus dem Rückstand mit CH₃OH/CH₃ONa das erwartete Imidazolin in Freiheit gesetzt und das Methanol dann abgedampft. Der Rückstand wird 10 Stunden am Soxhlet mit Diisopropyläther extrahiert, dieser dann abgezogen und der Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert.

Ausbeute: 6,2 g = 33,8% d.Th.

Fp = 186-189°C (Lit.: 187°C)

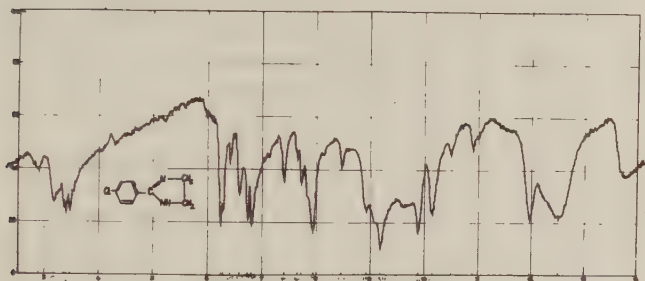
Fp_{Pikrat} = 204-205,5°C (Lit.: 206-206,5°C)

Analyse: C₉H₉N₂Cl C₆H₅N₃O₇ (409,65)

Ber.: C = 44,05% H = 2,955% N = 17,14% Cl = 8,66%

Gef.: C = 44,17% H = 3,09% N = 16,92% Cl = 8,54%

Infrarot-Spektrum: (3460), 3155, 2976, 2941, 2874, 1600,
1592, (1558), 1520, 1486, 1468, 1350,
(1307), 1294, 1259, 1182, 1120, 1089,
1012, 985,2; (952,4); (917,4); 835,5;
799,4;



3.2.3.16. Darstellung von 2-p-Methoxybenzyl-2-Imidazolin

13,4 g p-Methoxybenzylcyanid (0,1 Mol) und 13,3 g AFB (0,1 Mol) werden unter Rühren 50 Stunden bei 120°C und 24 Stunden bei 130°C Badtemperatur erhitzt, dann wird nach dem Abkühlen das eventuell zurückgebliebene Nitril mit Äther extrahiert, aus dem Rückstand mit CH₃OH/CH₃ONa das Imidazolin in Freiheit gesetzt. Nach der Entfernung des Methanols erhält man ein grünliches zersetzliches Rohprodukt (17,5g = 100% d.Th., Fp = 118°C), das sehr schnell aus Aceton umkristallisiert wird, und dann ein rein weißes Produkt ergibt.

Ausbeute: 10,3 g = 58,6% d.Th.

Fp = 120-121°C (keine Lit.)

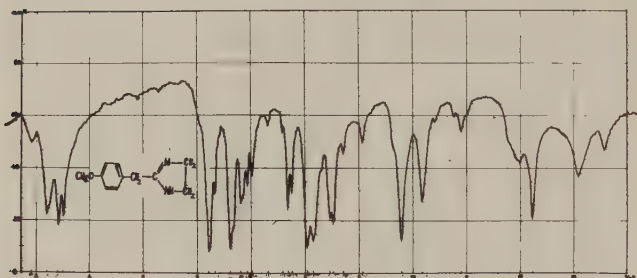
Fp_{Pikrat} = 117-119°C (Lit.: 119°C)

Analyse: $C_{11}H_4N_2O$ $C_6H_3N_3O_7$ (419,25)

Ber.: C = 48,8% H = 4,09% N = 16,70%

Gef.: C = 47,61% H = 3,97% N = 16,87%

Infrarotspektrum: (3448), 3125, 2924, 2849, 1608, 1580,
1511, 1468, 1443, 1425, (1366), (1319),
1302, 1289, 1244, 1227, 1182, 1172, 1148,
(1103), 1021, 982,3; (914,4); 833,3;
817,7; 764,6; 736,9;



3.2.3.17. Umsatz von AFB mit Benzoylcyanid

Im Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler werden 13,1 g Benzoylcyanid (0,1 Mol) und 13,3 g AFB (0,1 Mol) 48 Stunden bei 120°C und 24 Stunden bei 130°C Badtemperatur erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion und Abkühlung auf Zimmertemperatur wird das unumgesetzte Nitril mit Äther extrahiert und aus dem Rückstand mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{ONa}$ das eventuell entstandene Imidazolin in Freiheit gesetzt. Die 10-Stunden-Ätherextraktion liefert nach Entfernung des Äthers ein dunkelrotbraunes Öl. Der Versuch, aus Diisopropyläther umzukristallisieren, verläuft ergebnislos. Es wird deshalb das Pikrat aus Diisopropyläther gefällt und aus Aceton umkristallisiert. Nach Umrechnung auf die freie Base beträgt die Ausbeute: 4,1 g = 23,6% d.Th.

$\text{Fp}_{\text{Pikrat}} = 175-177^\circ\text{C}$ (keine Lit.)

Analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$ (403,31)

Ber.: C = 47,6% H = 3,224% N = 17,36%

Gef.: C = 47,93% H = 3,11% N = 15,28%

Infrarot-Spektrum (Pikrat in Nujol):

2959, 2874, 1645, 1608, 1575, 1550, 1529,
1466, 1453, 1379, 1319, 1269, 1199, 1159,
1122, 1075, 1031, 1017, 1000, 975,6;
939,0; 913,2; 841,1; 836,8; 788,7; 750,8;
738,0; 697,8;

3.2.3.18. Umsatz von AFB mit Glutarodinitril

4,9 g Glutarodinitril (0,0478 Mol) und 12,72 g AFB (0,0956 Mol) werden im Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler 48 Stunden bei einer Badtemperatur von 120°C und 24 Stunden von 130°C erhitzt und die Reaktionsmischung nach dem Abkühlen zur Entfernung des restlichen Nitrils mit Äther extrahiert. Aus dem Rückstand wird das eventuell entstandene Diimidazolin mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{ONa}$ in Freiheit gesetzt und das Methanol anschließend abgedampft. Nach 10 Stunden Extraktion am Soxhlet -Extraktor mit Diisopropyläther wird eingeengt. Da jedoch die Gewinnung der Base Schwierigkeiten macht (Verharzung), wird aus der Diisopropylätherlösung das Pikrat des 1,3-Bis-(2-Imidazoliny1-)-propan gefällt. Die Rückrechnung auf die freie Base ergibt:

Ausbeute: 2,3 g = 24,58% d. Th.

$\text{Fp}_{\text{Pikrat}} = 206-208^\circ\text{C}$ (keine Lit.)

Analyse: $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_4$, $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_4$, (647,38)

Ber.: C = 39,45% H = 3,759% N = 21,85%

Gef.: C = 39,98% H = 3,59% N = 21,36%

Infrarot-Spektrum (Pikrat in Nujol):

3175, 2985, 1634, 1608, 1563, 1466, 1453, 1370,
1340, 1190, 1279, 1255, 1232, 1166, 1081, 1042,
945,2; 930,2; 913,2; 841,7; 783,7; 745,2; 720,9;
700,7;

3.2.4. Umsetzung von AFB mit Isocyanaten

3.2.4.1. Umsetzung mit Phenylisocyanat

Im 250ml Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler werden 23,8g Phenylisocyanat (0,2 Mol) und 26,2g AFB (0,2 Mol) zusammengemischt und dann nach dem langsamen Aufheizen innerhalb 1 Stunde auf 130°C bei dieser Temperatur 22 Stunden belassen unter ständigem Rühren. Der dunkelbraune Reaktionsbrei wird abgekühlt, dann mit Äther das restliche Isocyanat entfernt und anschließend das Reaktionsprodukt mit $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{CH}_3\text{OH}$ aus seinem HRF₄-Salz in Freiheit gesetzt. Nach dem Abdampfen des Methanols wird die Reaktionsmischung im Soxhlet-extraktor 4 Stunden mit Äther extrahiert. Nach Abdampfen des Äthers bleibt ein weißes Produkt zurück, das aus Diisopropyläther umkristallisiert wird.

Man erhält 29,1 g = 89,6% d. Th. an 2-Anilino-2-oxazolin
Fp = 117-119°C
(Lit.: 118-119°C)

Analyse der freien Base: $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{O}$ (168,195)

Ber.: C 66,70 H 6,20 N 17,40

Gef.: C 66,70 H 6,08 N 17,38

Pikrat (aus Aceton):

Fp = 189-191°C

(Lit.: 187°C)

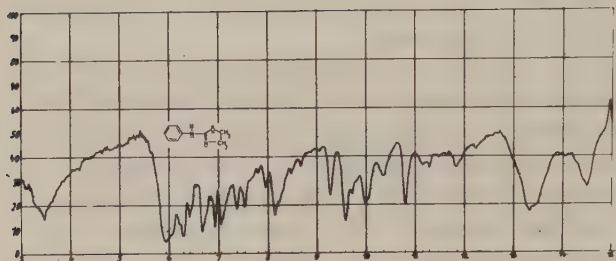
Analyse des Pikrates: $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_8$ (391,209)

Ber.: C 46,40 H 3,36 N 17,9

Gef.: C 45,96 H 2,93 N 17,38

IR-Spektrum der freien Base:

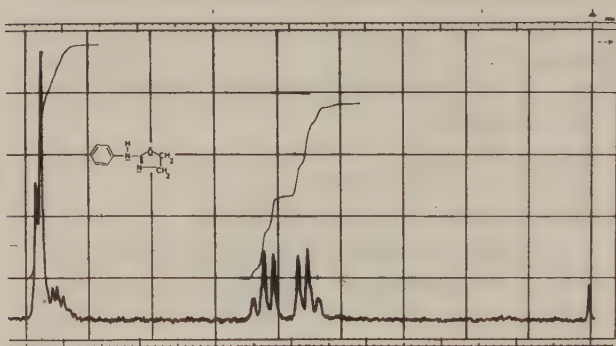
3448, 3247, 3205, 3145, 3040, 2882, 1681, 1590,
1555, 1499, 1464, 1443, 1418, 1357, 1326, 1282,
1258, 1227, 1215, 1181, 1152, 1079, 1044, 1028,



NMR-Spektrum des freien 2-Anilino-2-oxazolins:

3,62-4,48 ppm (Multiplett) 4 H (Oxazolin)

7,29-7,36 ppm (Multiplett) 5 H (arom.)



3.2.4.2. Umsetzung mit Cyclohexylisocyanat

Im 100 ml Kolben mit Rückflußkühler werden 25,0 g Cyclohexylisocyanat (0,2 Mol) mit 26,2 g AFB (0,2 Mol) zusammengegeben und innerhalb von 45 Minuten auf 130°C erhitzt. Nach 32 Stunden wird die Reaktion abgebrochen und aus der erkalteten Reaktionsmischung mit CH₃ONa/CH₃OH das entstandene Oxazolin in Freiheit gesetzt. Nach Abdampfen des Methanols wird die Mischung 20 Stunden mit Diisopropyläther im Soxhlet extrahiert, der Extrakt eingedampft und der schmierige, gelbe Rückstand aus Diisopropyläther umkristallisiert.

Man erhält 14,9 g = 44,3% d.Th. an 2-(N-Cyclohexyl-)amino-
2-oxazolin

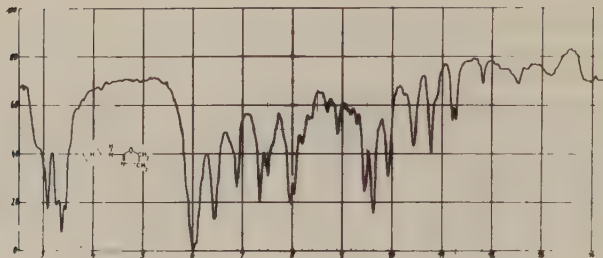
Fp = 131-131,5°C
(Lit.: 131°C)

Analyse der freien Base: C₉H₁₆N₂O (168, 243)
Ber.: C 64,20 H 9,58 N 16,68
Gef.: C 64,10 H 9,64 N 16,55

Pikrat: Fp = 198-199°C

IR-Spektrum der freien Base:

3145, 3058, 3040, 2976, 2899, 1661, 1553, 1453,
1445, 1362, 1332, 1253, 1244, 1220, 1199, 1149,
1124, 1089, 1078, 1058, 1038, 1007; 958,8;
926,8; 892,1; 885,8; 846,8; 798,1; 757,6; 723,6;



3.2.5. Umsetzungen mit Senfölen

3.2.5.I. Umsetzung mit Phenylsenföl

Im 250 ml Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler mit Trockenrohr werden zu 27 g Phenylsenföl (0,2 Mol) spatelweise bei Zimmertemperatur 26,2 g AFP (0,2 Mol) gegeben und dann innerhalb 30 Minuten auf 130°C erhitzt. Nach 3 h wird der Reaktionsbrei nach dem Abkühlen mit Äther zur Entfernung restlichen Phenylsenföles extrahiert, dann in Methanol aufgeschlümmt und das Reaktionsprodukt mit CH_3ONa aus seinem HBF_4 -Salz in Freiheit gesetzt. Nach Entfernen des Methanols wird der Rückstand 48h im Soxhlet mit Benzol extrahiert und nach dessen Abziehen der Rückstand aus Diisopropyläther umkristallisiert.

Man erhält 16,8 g = 47,2% d.Th. an 2-Anilino-2thiazolin
 Fp = 160-161°C
 (Lit.: 160°C)

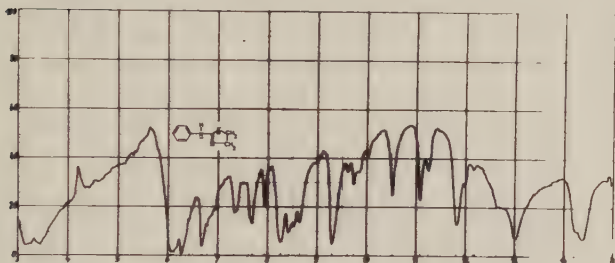
Analyse der freien Base: $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$ (178, 261)

Ber.: C 60,70 H 5,66 N 15,90 S 18,00

Gef.: C 61,04 H 5,64 N 15,92 S 18,26

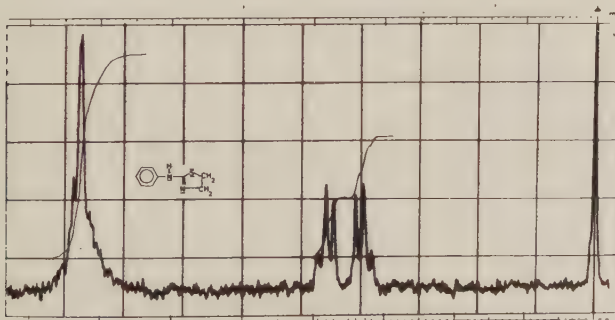
IR-Spektrum des 2-Anilino-2-thiazolins:

3175, 3067, 2899, 2299, 2257, 1653, 1634, 1595,
1555, 1538, 1497, 1473, 1439, 1364, 1312, 1300,
1259, 1196, 1188, 1172, 1143, 1043, 1075, 1040,
1027; 996; 950,6; 908,5; 888,9; 846,1; 842,4;
791,8; 768; 703,7; 695,4;



NMR-Spektrum des 2-Anilino-2-thiazolins:

3,18-3,93 ppm (Multiplett) 4 H (Thiazolinring)
7,26-7,37 ppm (Multiplett) 5 H (arom.)



3.2.5.2. Umsetzung mit Methylsenföhl

Im 100 ml Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler werden zu 14,6 g Methylsenföhl (0,2 Mol) bei Zimmertemperatur spatelweise 26,2 g AFB (0,2 Mol) gegeben und dann 15 Minuten gerührt. Anschließend wird 2 h bei 130°C Badtemperatur weiter erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Reaktionsmischung zur Entfernung restlichen Methylsenföles mit Äther extrahiert. Aus dem Rückstand setzt man in Methanol mit NaOCH₃ das entstandene Thiazolin aus seinem Salz in Freiheit, zieht das Methanol ab und extrahiert den Rückstand 24 h mit Diisopropyläther im Soxhlet-Extraktor. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhält man farblose Kristalle, die aus Ligroin umkristallisiert werden. Aus Ligroin wird ein Pikrat gefällt und dieses aus Aceton/Äthanol umkristallisiert.

Ich erhielt 3,88 g = 16,8% d.Th. 2-(N-Methyl-)amino-2-thiazolin

Fp = 89,0°C

(Lit.: 90°C)

Pikrat: Fp 2 224-227°C

(Lit.: 224-226°)

Analyse des Pikrates:

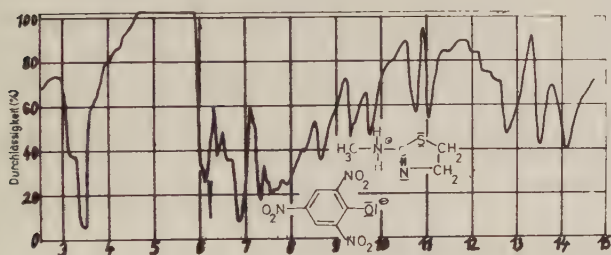
C₁₀H₁₁N₅O₇S

Ber.: C 34,75 H 3,20 N 20,30 S 9,28

Gef.: C 34,90 H 3,15 N 20,36 S 9,44

IR-Spektrum des Pikrates in Nujol:

3165, 2890, 1656, 1634, 1565, 1515, 1466,
1449, 1397, 1374, 1364, 1337, 1326, 1300,
1266, 1205, 1157, 1075, 1059, 1027; 932,9;
905,8; 869,6; 833,3; 819,7; 800,0; 782,5;
740,7; 709,2;



3.3. Analytisches.

3.3.1. Allgemeines

Die Schmelzpunkte wurden nach der Mikromethode von Kofler auf dem Monoskop IV von H. Bock, Frankfurt a.M. bestimmt und gegen Vergleichssubstanzen der Firma Bayer-Leverkusen korrigiert. Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Beckman IR-4-Spektrograph und ein Infrarotgerät der Firma Perkin-Elmar. Die Lagen der Absorptionsbanden der einzelnen Substanzen (in Wellenzahlen) werden jeweils im Anschluß an die Beschreibung der Darstellung der betreffenden Verbindung aufgeführt. Die Werte für starke Banden sind unterstrichen. Die NMR-Spektren wurden mit dem Variant A 60 hergestellt. Als Lösungsmittel diente Hexadeuterodimethylsulfoxid bei den Imidazolen und Deuteriochloroform bei den übrigen NMR-Spektren.

3.3.2. Chromatographische Reaktionsüberwachung

Die Papierchromatographie wurde nur zur Reaktionsüberwachung benutzt. Dabei wurden in regelmäßigen Abständen Proben gezogen und in Methanol gelöst. Die Auftragung erfolgte auf dem Papier Nr. 202 der Firma Binzer, Hatzfeld/Eder. Zur Chromatographie wurde ein Lösungsmittelgemisch von n-Butanol:Äthanol:HAc:H₂O im Volumenverhältnis 3:3:1:1 mit aufsteigender Technik angewendet. Eine ausreichende Trennung war nach 4-5 h Laufzeit erfolgt. Als Bezugssubstanz diente AFB. Die Papierchromatogramme wurden mit p-Toluchinon in Äthanol besprüht und im Trockenschrank innerhalb 2-3-Minuten bei 120-130°C entwickelt. Ferner wurde zur Reaktionsüberwachung die Dünnschichtchromatographie herangezogen. Die Dünnschichtchromatogramme wurden auf Kieselgel S der Firma Riedel de Haen, Seelze, mit CHCl₃:CH₃OH:NH₃ conc. = 75:25:2 als Fließmittel und p-Dimethylaminobenzaldehyd in Äthanol als Sprühreagens mit anschließender Entwicklung im Trockenschrank bei 120-130°C angefertigt.

4. Darstellung der Vergleichssubstanzen

4.1. Darstellung von N-Phenyläthylendiamin aus Anilin und Äthanolaminhydrochlorid

40,4 g Anilin (0,377 Mol) und 36,8 g Äthanolaminhydrochlorid werden bei 240-250°C Badtemperatur unter Rühren am Rückflußkühler 4 h erhitzt. Nach dem Abkühlen bleibt ein fester heller Brei zurück. Dieser wird in 50ml Wasser suspendiert und dann mit KOH die Base aus ihrem Salz freigesetzt. Die Lösung wird dreimal mit je 100ml Benzol extrahiert und dann nach Abzug des Benzols destilliert.

Ich erhielt 13,6 g = 26,6% d.Th. an N-Phenyläthylendiamin

(Lit.: 40,4%)

Kp = 148,5-150°C/22mmHg

(Lit.: 149-150°C/22mmHg)

Pikrat: Fp = 181-183°C
(Lit.: 181-182°C)

4.2. Darstellung von 2-Anilino-2-oxazolin aus Anilin, CS₂ und Äthanolamin ⁴³⁾

20 g Anilin, 25 g CS₂, 25 g Alkohol und 5 g fein gepulvertes Ätzkali werden 6 h am Rückflußkühler gekocht. Dann werden am absteigenden Kühler H₂S und Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und nach dem Absaugen mit verdünnter HCl und Wasser nachgewaschen.

Ausbeute: 17,0 g = 94,5% d.Th. an Diphenylharnstoff

Dieser wird mit 100 g feingepulvertem HgO und 500ml CS₂ auf dem Wasserbad 80 Minuten mäßig am Rückfluß gekocht unter Rühren, dann nach dem Abkühlen abfiltriert, mit CaCl₂ die Lösung getrocknet und anschließend destilliert.

Ausbeute: 13,0 g = 89,8% d.Th. an Diphenylcarbodiimid
Kp = 205-210°C/12mmHg

Dann wird 4 g Äthanolamin in 40ml Benzol tropfenweise unter exothermer Reaktion zu 12,8 g Diphenylcarbodiimid in 40ml Benzol gegeben, nach einer Stunde Rühren das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand aus CHCl_3 /Petroläther 40/60 umkristallisiert. Man erhält N-2-Hydroxyäthyl-N, N"-diphenylguanidin vom Fp = 109-110°C.

Dieses Guanidin wird eine 1/2 Stunde in Xylol am Rückflußkühler gekocht und das Lösungsmittel zusammen mit dem Anilin abgezogen. Nach Kristallisation aus CHCl_3 /Petroläther 40/60 erhält man in 92% Ausbeute 2-Anilino-2-oxazolin, Fp = 119-120°C; Pikrat Fp = 187°C.

3.4.3. Darstellung von 2-Anilino-2-thiazolin aus B-Bromäthylamin und Phenylsenföl ⁴⁶⁾

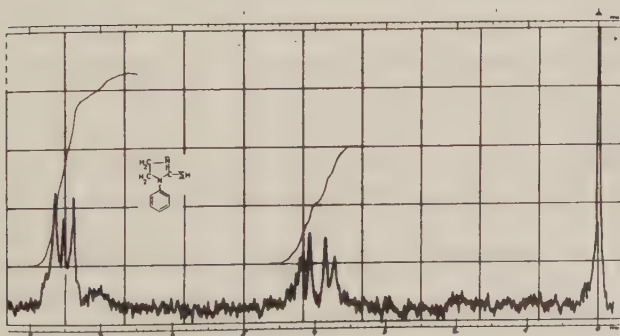
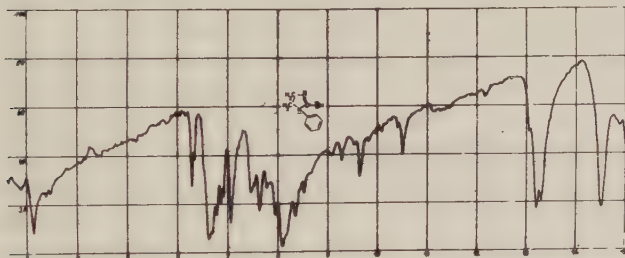
Zur Benzollösung des freien B-Bromäthylamins wird die äquimolare Menge Phenylsenföl gegeben. Unter Erwärmung fällt ein rotbraunes Öl aus, welches nach Abgießen des Benzols erstarrt. Aus diesem HBr-Salz wird mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{ONa}$ das 2-Anilino-2-thiazolin in Freiheit gesetzt.

Fp = 159-160°C
Pikrat Fp = 198-202°C

3.4.4. Darstellung von I-Phenyl-2-mercapto-imidazolin aus CS_2 und N-Phenyläthylendiamin ⁴⁵⁾

CS_2 und N-Phenyläthylendiamin werden in äquimolaren Mengen langsam zusammengegeben. Unter starker Temperaturerhöhung bildet sich eine gelbliche Kristallmasse. Diese wird mit Wasser erhitzt, wobei sich unter Abspaltung von H_2S das I-Phenyl-2-mercapto-imidazolin bildet, das nach dem heißen Filtrieren in weißen, blättrigen Kristallen ausfällt.

$$\text{Fp} = 155^\circ\text{C}$$



Literaturverzeichnis

- I) Privatveröffentlichung der DOW Chemical Industries
- 2) N.J. Leonhard und K. Jann, J.Am.Chem.Soc. 82,6418 (1960)
- 3) U. Herder, Dissertation, Marburg 1964
- 4) H. Loesch, Diplomarbeit, Marburg 1965
- 5) G.J. Braz und V.A. Skorodumov, Doklady Akad.Nauk.SSSR, 52, 489 (1948); C.A. 42,6747f
- 6) G.H. Coleman et.al., Proc.Iowa Acad.Sci., 53,207 (1946)
C.A. 42,4527 (1948)
- 7) L.B. Clapp, J.Am.Chem.Soc. 70,184 (1948); C.A. 42,3323 (1948)
- 8) W. Bestian, Ann. 566,210 (1950); C.A. 844,5805 (1950)
- 9) Methoden der org. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl.Bd. XI/2,
S. 247-259, Georg Thiemeverlag, Stuttgart 1958
- 10) T. Thyrum und A.R. Day, J.Med.Chem. 8,107 (1965); C.A.
62,5225c
- II) D. Bovet, Mme Y. de Lestrangue und I.P. Fourneau, Compt.rend.
soc.biol. 130,1192 (1939); C.A. 33,5504⁹
- 12) D. Bovet und A. Funke, Copt.rend.soc.biol. 141,325 (1947)
C.A. 42,982f
- 13) J.J. Parrot, Presse med. 50,771 (1942); Chem.Zentr. 2217
(1943); C.A. 38,469I
- 14) D. Bovet und F. Walther, Ann.pharm.franc. 2,43 (1944);
C.A. 40,1600
- 15) G.E. Hein, I.Chem.Educ. 40,181 (1963)
- 16) P.A. Roussel, U.S. 2,721,187 (1955); C.A. 52, 1664h
- 17) H. Beyer, Lehrbuch der org.Chemie, S. 124, S. Hirzel Verlag
Leipzig, 1966
- 18) N.J. Leonhard et al., J.Org.Chem. 28,3;2850 (1963)
- 19) W. Meerwein, P. Isasch, R. Mersch und I. Spille, B. 89,209
(1956)
- 20) Carbide and Carbon Chemicals Corporation, U.S. 2,267,965
und U.S. 2,268,273
- 21) R.F. Nelsom et al., U.S. 2,581,132 (1952); C.A. 46,3264 (1952)
- 22) B.G. Wilkes, U.S. 2,214,152 (1940); C.A. 35,834 (1941)

- 23) E.F. Willenbrand et al., Analytical Chemistry 23, 626 (1951)
- 24) W.D. Mills, Plant Disease Repr. Suppl. 210, 23 (1952);
C.A. 46, 8796 (1952)
- 25) R.P. Russel, u.S. 2,514,341 (1950); C.A. 44, 10254 (1950)
- 26) R.H. Wellman S.E.A. Mc Callan, Contrib. Boyce Thompson Inst.
14, 151 (1946); H.W. Thursten Jr. et al., Contrib. Boyce
Thompson Inst. 14, 161 (1946); C.A. 40, 4470; C.A. 59, 2827d
- 27) E. Urech, Helv. Chim. Acta 27, 489 (1944)
- 28) M. Hartmann und H. Isler, Arch. Exptl. Path. Pharmacol. 192, 141
(1939)
- 29) G.R. Schloz, Ind. Eng. Chem. 37, 120 (1945)
- 30) E. Schwartz und J. Wolf, J. Allergy 20, 32 (1949)
- 31) K. Mechelke und E. Nusser, Arch. Exptl. Path. und Pharm. 209, 2
(1939)
- 32) H.A. Walker et al., Arch. int. Pharmacodyn 1950
- 33) Möller, Pharmakologie, B. Schwabe Verlag, Basel 1953, S. 385, 31
388
- 34) G. Kuschinsky, Taschenbuch der modernen Arzneibehandlung,
G. Thieme-Verlag, 1963, S. 511, 518 und 340
- 35) S. Kaymakçalan und S. Atabas, Turk. Ijiyen Tecrubu Biyol
Dergisi 22, 135 (1962); C.A. 59, 6878d
- 36) E.O. Jacobson et al., Endocrinol. Japon 8, 77 (1961), C.A. 56,
1972g, 2858f; Th. Gunter und P.M. Carsten, Naturwissenschaften
48, 699 (1961); C.A. 56, 14885I; S. Takeuchi et al., Endocrinol
Japon 8, 247 (1962)
- 37) F. Kappey, Arzneimittelforschung 14, 169 (1964); C.A. 61, 2354
g, h
- 38) F. Kappey und C. Albers, Arch. Exptl. Pathol. Pharmacol. 246, 355
(1964); C.A. 60, 11248d
- 39) I.R. Ferm und I.L. Riebsomer, Chem. Rev. 54, 593 (1954)
- 40) K. Hoffmann, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Imida-
zole and its Derivatives, Part I, 1953, Interscience Publishers,
Inc., New York, S. 213 ff und 367 ff
- 41) a) F. Di Lollo, Boll. soc. ital. sper. 22, 854 (1946); C.A. 41, 3212i
C.A. 41, 6989e
b) J.G. Cavallini, Farmasci. e. tec. 2, 89 (1947); C.A. 60, 7351a
c) E. Segagni, Minerva Pediat 14, 702 (1962)
d) C. Djerassi und C.R. Scholz, J. Am. Chem. Soc. 69, 1688 (1947)
e) R. Dahlbohm und R. Sjörgren, Acta Chem. Scand. 1, 77 (1949).

- 42) S. Gabriel und R. Stelzner, Ber. 28,2929 (1895)
- 43) Khorana, Canadian J.Chem. 32,227 (1954)
- 44) H. Nager, Bull.de la Societe chimique de France 26,1;S. 352
(1959)
- 45) H.E. Newman, Ber. 24,2191
- 46) Menne, Ber. 33,659
- 47) T. Ishigaro und E. Kitamura, J.Pharm.Soc.Japan 75,1318 (1955)
C.A. 50,10106b
- 48) L.B. Clapp et al., J.Am.Chem.Soc. 80,3458
- 49) N.J. Leonard und L.E. Brady, J.Org.Chem. 30,817
- 50) B.Z. 12,825

Lebenslauf

Ich, Karlheinz Milzner, wurde am 30. Januar 1937 als 2. Sohn des Hauptlehrers Otto Milzner und seiner Ehefrau Frieda, geborene Pape, in Osnabrück geboren.

Meine Kindheit verlebte ich in Groß-Ringe, Krs. Bentheim. Im Jahre 1947 nahm mein Vater eine Hauptlehrerstelle in Bennien, Krs. Melle, an. Nach vierjähriger Grundschulzeit wurde ich Ostern 1948 Schüler des Gymnasiums zu Bünde, Krs. Herford. Im Jahre 1950 verließ ich diese Lehranstalt, um in die Klasse VII der Oberschule in Melle einzutreten, an der ich im Jahre 1957 das Abitur bestand.

Im Sommersemester 1957 belegte ich an der Universität Marburg/Lahn Naturwissenschaften, wechselte jedoch im Wintersemester 1957/58 zum Chemiestudium über. Im Juni 1960 legte ich hier die Diplomchemiker-Vorprüfung ab und im Juni 1963 die mündliche Diplomchemiker-Hauptprüfung. Seit Juli 1965 bin ich Diplomchemiker.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom November 1964 bis Mai 1967 unter der Leitung von Herrn Professor Dr. E. Pfeil im chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Balli, Dimroth, Grabowsky, Hafner, Hünig, Kamke, Kautsky, Kirmse, Kuhn, Mahr, Musso, Pfeil, Pirson, Schieferdecker, W. Schmid, Starke, Walcher, Winkler und Witt.

